



TITLE:

水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

柳橋, 泰生

CITATION:

柳橋, 泰生. 水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k13797>

RIGHT:

水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究

平成 20 年 1 月

柳橋泰生

目 次

| | |
|------------------------------------|----|
| 第1章 本研究の背景、目的および概要 | 1 |
| 1.1 本研究の背景 | 1 |
| 1.2 環境中の物質のヒトへの曝露経路 | 4 |
| 1.3 本研究の目的と概要 | 7 |
| 第2章 水道水臭気の現状と現行の測定方法 | 14 |
| 2.1 本章の目的 | 14 |
| 2.2 水道水の臭気問題の現状 | 14 |
| 2.3 水道水への不満の実態および満足度の向上策に関する研究例 | 18 |
| 2.4 水道水の臭気問題に対して取り組むべき課題 | 20 |
| 2.5 水道水の臭気の測定方法および測定結果 | 21 |
| 2.6 結語 | 25 |
| 第3章 水道水臭気の測定方法の提案と検証 | 27 |
| 3.1 本章の目的 | 27 |
| 3.2 偶然の正解の影響に関する確率論的考察 | 27 |
| 3.3 嗅覚の個人差に関する考察 | 30 |
| 3.4 新しい臭気強度(TON)の測定方法の提案 | 33 |
| 3.5 新しい臭気強度(TON)の測定方法の検証 | 35 |
| 3.6 結語 | 73 |
| 第4章 水道水中のトリハロメタンの曝露評価に関する課題の整理 | 75 |
| 4.1 本章の目的 | 75 |
| 4.2 水道水の水質管理におけるトリハロメタンの重要性 | 75 |
| 4.3 水道水中のトリハロメタンの実態 | 77 |
| 4.4 トリハロメタンの物性、製造量および環境への排出量 | 80 |
| 4.5 我が国の水質基準設定の際の曝露量評価の考え方 | 82 |
| 4.6 WHO飲料水水質ガイドラインにおける曝露経路の考え方 | 83 |
| 4.7 トリハロメタンのヒトへの曝露を検討する際に考慮すべき曝露経路 | 86 |
| 4.8 トリハロメタンの曝露に関する調査研究例と課題 | 87 |

| | | |
|-----|----|----|
| 4.9 | 結語 | 90 |
|-----|----|----|

第5章 トリハロメタンの気相曝露の実態調査……………95

| | | |
|-----|---------------|-----|
| 5.1 | 本章の目的 | 95 |
| 5.2 | 調査方法 | 95 |
| 5.3 | 調査結果 | 101 |
| 5.4 | 条件による違いの解析 | 111 |
| 5.5 | 水中濃度と空气中濃度の関係 | 117 |
| 5.6 | 気相曝露量の推計 | 122 |
| 5.7 | 結語 | 126 |

第6章 トリハロメタンの経路別の曝露量の評価……………128

| | | |
|------|-------------------------|-----|
| 6.1 | 本章の目的 | 128 |
| 6.2 | 水道水の飲用による曝露量 | 128 |
| 6.3 | 水道水の気相曝露量 | 131 |
| 6.4 | 食品経由の曝露量 | 137 |
| 6.5 | 経皮曝露量 | 155 |
| 6.6 | 大気汚染による曝露量 | 158 |
| 6.7 | その他の曝露量 | 160 |
| 6.8 | トリハロメタンの曝露量のまとめ | 170 |
| 6.9 | 毒性評価 | 173 |
| 6.10 | 飲用および水道水の寄与率の検討のための総合評価 | 180 |
| 6.11 | 今後の課題 | 207 |
| 6.12 | 結語 | 208 |

第7章 結論……………215

謝辞

第1章 本研究の背景、目的および概要

1.1 本研究の背景

1.1.1 水道水の利用の多様性と水道水の安全性確保

水道は生活や産業を支える重要なライフラインの一つであり、現代の人々の生活や産業にとって不可欠な公共的施設である。地震、台風等による災害時に水道施設が損壊を受けた場合には、人々の全ての活動が停止状態に追い込まれる。それは、水道によって供給される水が生活や産業の様々な用途に使用されているからである。生活の場面を見ても、飲用はもちろん調理、食器の洗浄、洗顔、歯磨き・うがい、風呂、衣類の洗濯、部屋の掃除、水洗便所の洗浄、部屋の加湿、庭への散水等に使用され、我々の生活は水道水がなくては成り立たないと言っても過言ではない。したがって、我々は、水道水に様々な場面で接することになり、水道水に含まれる物質や微生物に曝露されることになる。

このため、水道水の安全性・信頼性を確保するためには、生活の様々な場面を想定して水道水に含まれる物質や微生物がどのような経路を経て人の体内に侵入し影響を及ぼすかということを検討しておく必要がある。また、それぞれの物質や微生物に焦点を当てて見ると、媒体となるのは水道水だけではなく、生産・加工過程で汚染された食物、汚染源により汚染された空気の摂取、衣類・身の回りのものとの接触等種々の経路により体内に侵入してくる。

1.1.2 水道水の水質基準の設定方法

水道法（昭和32年法律第177号）では、第1条において法律の目的を「清浄にして豊富低廉な水の供給を図り、もって公衆衛生の向上と生活環境の改善とに寄与すること」と述べており、また、第3条において、「水道」とは、「導管及びその他の工作物により、水を人の飲用に適する水として供給する施設の総体」と定義している。これを具体的に担保するために、水道法第4条において水質基準を定めることとされ、厚生労働省令により水質基準が設定されているところである。

すなわち、水道法では、公衆衛生の向上を確保するための「清浄」な水とは、「人の飲用に適する」水準であることを示しており、これは、通常、「飲用」が最も主要で直接的な水道水の人の体内に至る経路であること、また、我が国の近代水道が、コレラ、赤痢等の微生物汚染対策として創設された経緯を考えると当然のことと言える。

実際の水道水の水質基準は、項目毎に検討が行われ、毒性等の検討に加え、種々の曝露経路の中で水道水の寄与率がどの程度であるかということを想定して設定されている。ただし、情報量が少なく、寄与率については耐容一日摂取量（TDI）の10%や20%と仮定して基準が設定されていることが多い。このため、水道水の水質基準をよりの確なものとするためには、飲用による経路に加え、その他の経路の寄与率を知るためのデータの蓄積が急務となっている。

1.1.3 水道水の水質問題の経緯

前述のようにコレラ、赤痢等の水系感染症対策として、我が国の近代水道の布設が進められたが、第2次大戦後は、我が国で、急速ろ過・塩素消毒を中心とする浄水技術が大幅に受け入れられるようになった。塩素注入の強化は、消化器系伝染病を抑止するのに決定的な効果をあげたが、同時に、配水管内におけるマンガンの沈殿等の問題を出現させ、1950年代には全国の水道が黒い水に悩まされるようになった。その対策の一つとして、塩素を原水に添加し、鉄、マンガンをろ過池までで酸化し不溶化する前塩素処理が広く用いられるようになった。また、下水、有機廃水の混入によってアンモニアや細菌類の濃度が原水中で高まってくると、処理システムの安全等を目的とした前塩素処理が次第に一般化していった。多くの水処理用酸化剤のうち、アンモニアを硝酸化するのが塩素のみであることから、下水処理場などを上流にもち、硝化不十分な廃水負荷を受けている多くの浄水場は、鉄・マンガン除去や藻類などの異臭味除去の目的も兼ねて前塩素処理を採用するのが1960年代に、高まる原水汚染等に対処する方法として次第に多用されるに至った。そして、これらの方法は、トリハロメタンなどの塩素化有機化合物を発現するものとして大きな問題とされることとなった¹⁾。

また、水道原水への生活排水の流入等による富栄養化により発生したのが、水道水の異臭味問題である。厚生労働省の調査²⁾によると、平成2年度には、全国の異臭味被害人口は2千万人を超え、その後、水道事業体において高度浄水処理の導入が進められるなどした結果、現在では、その人口は2～3百万人程度となっているが、今なお、我が国の水道水の水質問題としては大きな比重を占めている。

1.1.4 水道水の水質基準の改正のポイント

平成15年に行われた水道法にもとづく水質基準の改正の中で最も注目されたのは、消毒副生成物に関する基準の拡充とジェオスミン等の臭気物質の基準の設定である。

従来、消毒副生成物は、トリハロメタンのみが注目され、その他の物質はほとんど留意されていなかった。平成 15 年の水質基準の改正では、消毒副生成物として臭素酸やハロ酢酸が水質基準項目として追加されることにより、水道事業体においてはオゾン処理等の高度浄水処理の実施や注入薬剤の管理等において細心の注意を払う必要に迫られるようになった。

また、このような健康に直接関わる水質項目のほかに、臭気原因物質であるジェオスミンおよび 2-メチルイソボルネオール（2-MIB）が水質基準項目として追加されたことの意味は深いものがある。

水道水の水質基準の項目は、人の健康に関連する項目と水道水として有すべき性状や快適性に関連する項目に大別される。健康に関連する項目とは水道水の「安全性」に関するものであり、性状・快適性に関連する項目とは水道水の「信頼性」に関するものと言える。平成 15 年の水質基準の改正により水質基準としては両者を特に区分しないようになり、基準としては同等に重要なものとして扱うようになった。現在、水道水を直接飲用する人の数は減少しているが、その大きな要因として水道水の臭気があることは否定できない。水道水の臭気の問題を解決することは、水道水の信頼性を確保する上での大きな課題となっている。

1.1.5 水道水の気相を経由した曝露の重要性

水道水に含まれる物質の飲用以外の曝露経路の中で、重要性が高いと考えられるものの一つとして、水道水中の物質が揮発等により気相中に移行し、吸入によりヒトへの影響があらわれる経路があげられる。これまで水道水のヒトへの曝露は「水相」を介したものを中心に考えられてきた。しかしながら、「気相」を介した曝露を考慮することも重要であることから、本研究においては、水相を介した曝露に対して気相を介した曝露を「気相曝露」と表現した。

2004 年に世界保健機関（WHO）の飲料水水質ガイドラインが改訂され、第 3 版³⁾が出版されたところであるが、同ガイドラインのバックグラウンド文書（2005 年）⁴⁾の中で、クロロホルム等については、シャワーを浴びた際に水道水に含まれているクロロホルム等が揮散したものを吸入する曝露量が多いこと、入浴形態や家屋構造によっては特別の注意が必要であることを指摘している。

トリハロメタンは、水道原水中に含まれる有機物質と浄水過程で用いられる塩素との反応で生じ、水道水の水質検査を実施すると検出される頻度の高い物質であり、また、揮発

性の高い物質であるため、入浴に際して気相経由で曝露する量については、大きな関心が持たれるところである。入浴時の曝露量については、家屋構造や入浴形態等の生活習慣により、その重要性は大きく異なると考えられるが、我が国において入浴時のクロロホルム等の吸入実態に関するデータが不足している。したがって、水道水の安全性を確保する上で、我が国における気相を介した曝露量を把握し、それを評価し対策を講ずることが重要である。

また、水道水の臭気は、まさに水道水に含まれる物質の気相を介した曝露の問題である。全国において高度浄水処理が幅広く導入され、カビ臭等の水道水の臭気の問題は解決の方向に向かっているが、その高度浄水処理が消毒副生成物の一つである臭素酸の生成と深い関係をもっていることは周知のとおりであり、水道水の水質問題の難しさが現われているものと考えられる。また、高度浄水処理が導入された水道水が供給されている地域においても、水道水のいわゆるカルキ臭を感じるという人は3割以上に上っており⁵⁾、水道水の臭気の問題は未だ大きな水道水質問題として認識すべきであり、その適切な対応が求められているところである。このカルキ臭についても、原因は、水道原水中のアンモニア性窒素と消毒に用いられる塩素との反応で生成するトリクロラミンであるとの報告⁶⁾があり、トリハロメタンと同様に消毒副生成物であり、その物質のヒトの嗅覚器官への気相曝露であると認識することができる。

以上のように、水道水の水質問題として重要な課題であるトリハロメタンの気相曝露と臭気（カルキ臭）の問題は、両者とも塩素消毒に起因するものであり、同時並行的に問題の解決方策を検討することが効果的であると考えられる。

1.2 環境中の物質のヒトへの曝露経路

ヒトの健康影響や快適性に影響を与える物質による被害を防止するためには、当該物質等の曝露経路を知り、その制御を行うことが必要である。

図1-1⁷⁾に示したように、外界の物質は、①摂食により消化管から、②吸入により肺から、③皮膚または眼から、ヒトの体内に吸収される。影響を受ける部位は種々のものがあり、接触を受けた鼻腔、咽頭、気管、気管支等に直接炎症等の影響を与えるような場合もあれば、臭いのように感覚に影響を及ぼすこともある。血液やリンパ液を通じて全身に運ばれ、特定の臓器に影響を与えることも生ずる。その間、代謝を受け、別の物質に変化することもある。物質の性質によっては脂肪等に蓄積され、また、糞便、呼気、尿および分泌物として体外に排泄される。

各物質について、これらの全容を解明することは不可能に近いが、我々が実施すべきことは、まず、摂食、吸入、皮膚等との接触による吸収の可能性とその量を調べ、それが、疫学、動物実験等により得られた毒性知見と比較して、抑制すべき量であるかどうかを判定し、必要な場合には、曝露を可能な限り回避する措置を講ずることである。

最初に述べたとおり水道水は生活の場面で多様な利用が行われており、水道水の飲用のみを考慮して毒性のある物質の体内への吸収を抑制するだけでは、安全性の確保からは不十分であり、より広い視野から知見を整えて、リスク管理を行う必要がある。

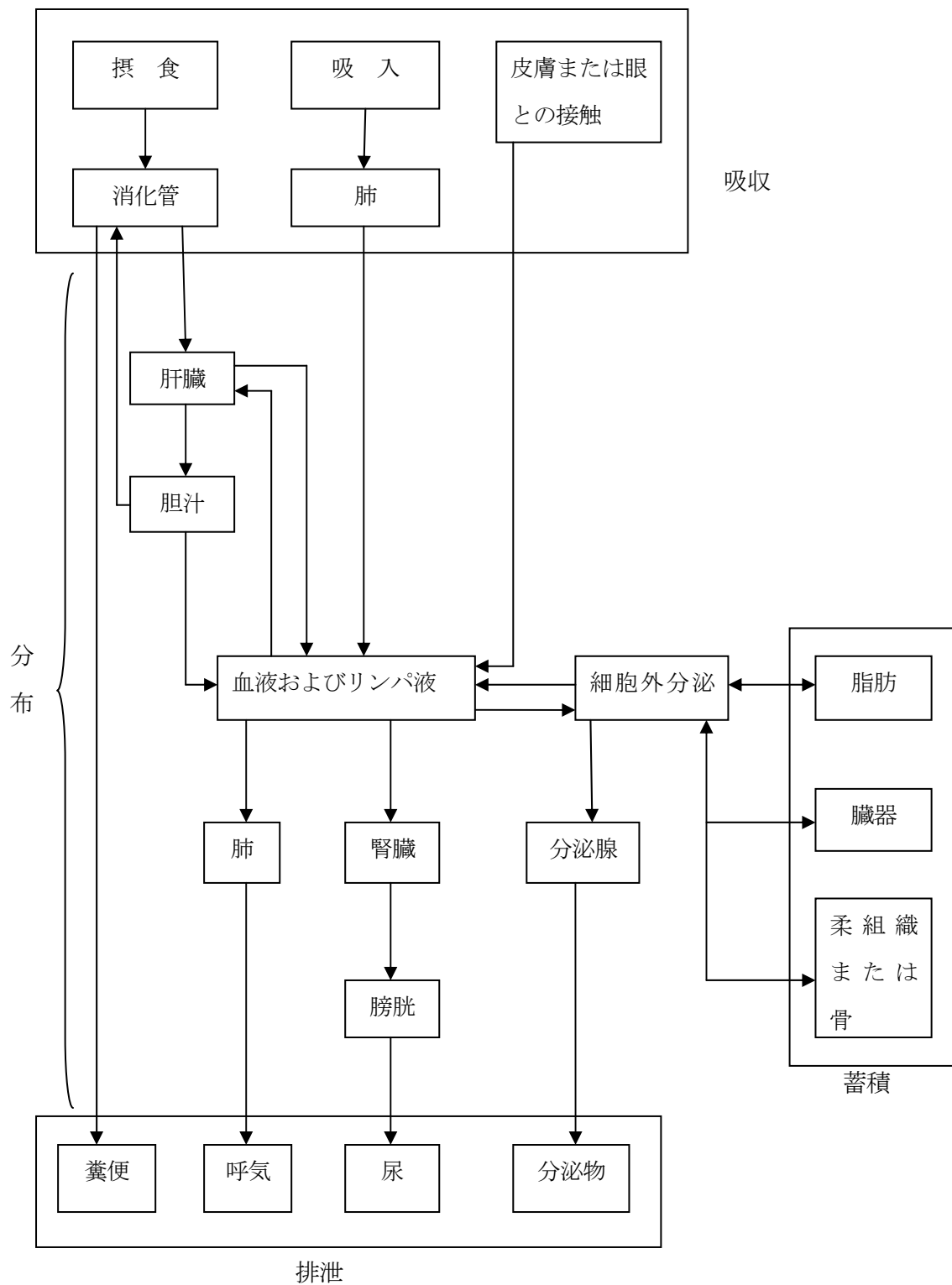


図 1-1 物質の体内への吸収と運命⁷⁾

1.3 本研究の目的と概要

水道水は、飲用だけではなく生活や産業の様々な用途に供される。このため、水道水に含まれる物質の人への影響は、飲用以外の種々の経路によるものも考慮されなければならない。多様な利用が行われている水道水の安全性と信頼性を確保するため、水道水に含まれる物質が揮散等によって気相に移行し、人の健康や感覚に影響を与える現象を取り上げ、その曝露に関する研究を実施する。水道水には衛生上の措置として塩素が注入され微生物面での安全性が保たれているが、反面、カルキ臭が発生し、また、トリハロメタン等が生成する。このため、カルキ臭等の臭気およびトリハロメタンに着目し、それらを課題として水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究を実施する。

課題1 臭気

- ・ 水道水臭気の現状と現行の測定方法（第2章）
- ・ 水道水臭気の測定方法の提案と検証（第3章）

課題2 トリハロメタン

- ・ 水道水中のトリハロメタンの曝露評価に関する課題の整理（第4章）
- ・ トリハロメタンの気相曝露の実態調査（第5章）
- ・ トリハロメタンの経路別の曝露量の評価（第6章）

1.3.1 課題1（臭気）について

(1) 目的

水道水の揮散等により空気を經由して吸入により人に曝露する現象を取り上げる際に、カルキ臭等による水道水の臭気問題は、避けることのできない大きな問題である。

まず、第2章では、高度浄水処理が普及したにもかかわらず、水道水をそのまま飲用しない人が大多数を占めることから、水道水の臭気問題の現状等を改めて整理し、水道水に対する信頼を回復するために解決すべき課題を抽出することを目的とした。

第3章では、需要者への適切な情報提供を行う手段として、臭気の測定方法の確立を行うこととした。水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、現行の定量的な水道水の臭気の測定方法である「臭気強度」の測定に三点比較法を適用することを目指して、確率論を用いた理論的考察等を行い、新しい方法を提案し、新旧の方法による人工付臭水を用いた実験および実際の水道水の測定を実施し、新しい測定方法の実用性と優位性を検証することを目的とした。

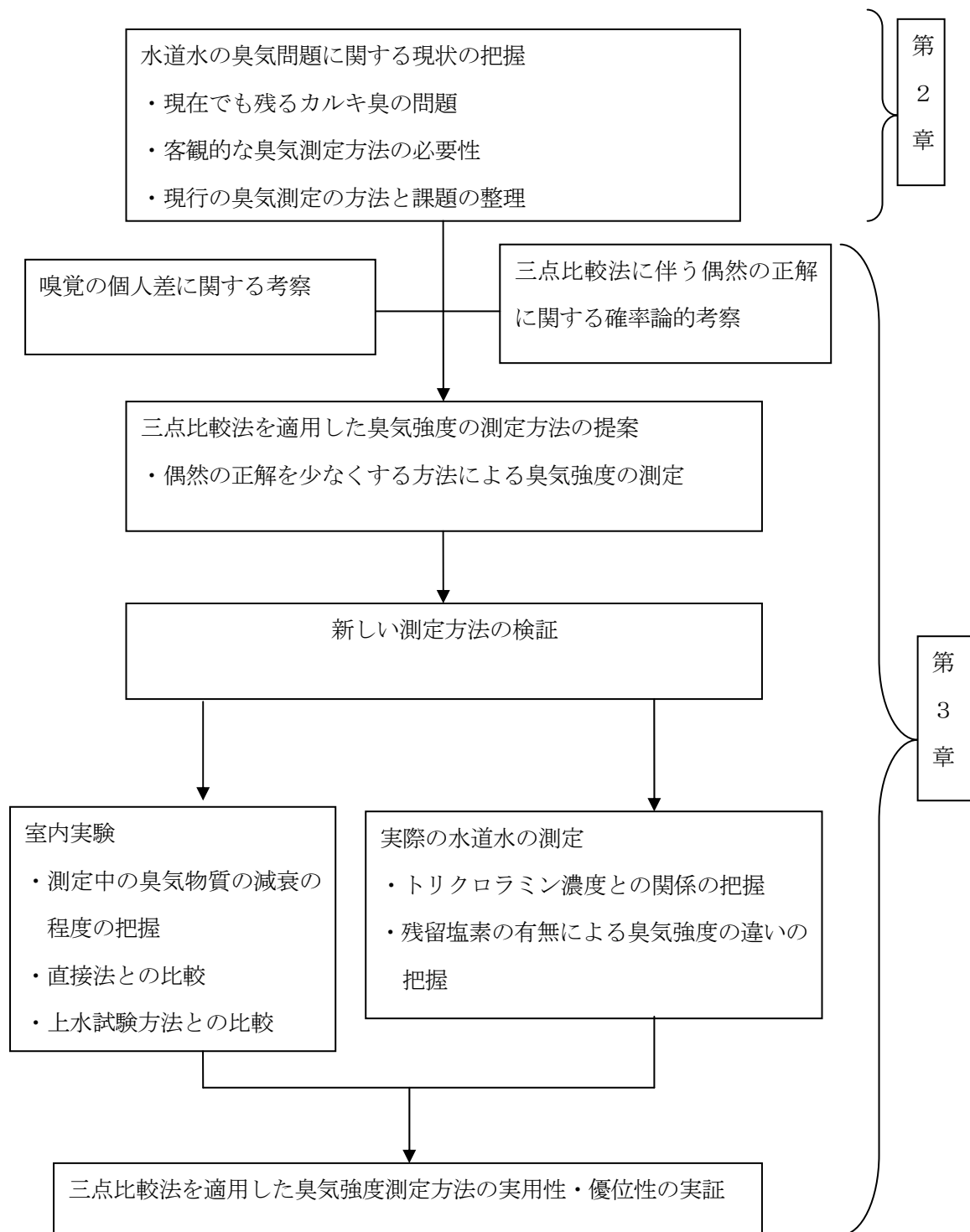


図 1-2 臭気に関する課題の研究フロー

(2) 概要

臭気に関する課題の研究フローを図 1-2 に示す。

第 2 章では、まず、飲用水としての水道水の臭気問題の深刻さをみるため、最近、水道水の代替飲料水として飲用されているミネラルウォーターの生産量等の傾向を調べるとともに、高度浄水処理の導入やカビ臭原因物質の水質基準の追加設定等の水道における対策と効果を調査した。また、既に高度浄水処理が導入されている地域における需要者のカルキ臭や異臭味への不満に関する伊藤ら⁵⁾⁸⁾の大規模なアンケート調査結果をレビューした。次に、水道水の臭気問題を解決するために今後取り組むべき課題を検討し、需要者に対して、供給されている水道水の異臭味が改善されたことを示すコミュニケーション手段として、現行の臭気強度の測定方法や悪臭防止法の三点比較法による測定方法が持つ問題点を克服した測定方法の開発の必要性を指摘した。

第 3 章では、まず、三点比較法の測定結果の信頼性を損なっている、偶然に正解する確率を低下させる手法を開発するため、確率論的考察を行った。また、人の嗅覚が正常か否かについて大人数を対象に行われた研究例⁹⁾を精査し、測定方法における嗅覚の個人差について検討した。以上の検討結果により、三点比較法を適用した新しい水道水の臭気強度の測定方法を提案した。

次に、新しく提案した測定方法の実用性と優位性を検証するための実験を行った。

最初に、新しく提案した方法の実用性に大きく関係することから、臭気を嗅ぐ試験水（三角フラスコ）について、何回同じ試験水を用いることができるかについて理論的検討と実験的検討を行った。

人工的に一定量の臭気物質を添加した水（人工付臭水）を用いて実験を実施した。最初に、予備的な実験として、試験水の希釈を簡易な 1 倍、3 倍、10 倍・・・のいわゆる 3 倍系列にして、トリクロラミン（カルキ臭）とジェオスミン（カビ臭）の 2 種類の人工付臭水について、三点比較法を用いた場合と用いない場合で臭気強度を測定した。また、結果の再現性を見るため、1 週間後に同じ実験を実施した。

さらに、新たに提案した三点比較法を適用した臭気強度の測定方法と現行の上水試験方法における臭気強度の測定方法に従って、希釈系列を細かくとって、トリクロラミンの人工付臭水を用いて臭気強度を測定した。また、再現性を見るため、2 週間後に同じ実験を実施した。

以上の室内実験の結果をふまえ、実際の水道水で新しい測定方法を使用し、妥当な結果を得ることができるかどうかを検証した。

現場の給水栓から水道水を採取し、残留塩素を除去せずに、希釈倍数を 10 倍系列として三点比較法により臭気強度を測るとともに、残留塩素、トリクロラミン等を測定した。

さらに、新たに提案した三点比較法を適用した臭気強度の測定方法を用いて、希釈系列を細かくとって、水道水の臭気強度を測定した。残留塩素を除去した場合と除去しなかった場合の両方について実施した。

以上により、三点比較法を適用した臭気強度の測定方法の実用性、優位性を検証した。

1.3.2 課題 2（トリハロメタン）について

(1) 目的

トリハロメタンは、水道水の水質基準項目の中で最も頻繁に検出される項目であり、また、揮発性が高いため、水道水に含まれる物質の気相曝露を考える際には、最優先に取り上げられるべき物質である。第 4 章では、水道水中のトリハロメタンの現状、トリハロメタンの構成物質であるクロロホルム（TCM）等の環境への排出量、トリハロメタンの水質基準や WHO ガイドラインの設定の考え方、既存の研究例等をまとめ、トリハロメタンのヒトへの曝露を検討する際に考慮すべき課題を整理することを目的とした。

第 5 章は、我が国における知見が不足している、一般住居における入浴時のトリハロメタンの曝露の実態について、実際に入浴している際に測定を行うこと（実測調査）により明らかにするとともに、曝露条件（換気の有無等）による曝露量の違いを解明することを目的とした。また、同時に住居内の台所、居間等の空気中のトリハロメタン濃度を測定することにより、一般住居に居住している場合のトリハロメタンのヒトへの曝露の全体の量や場所別の寄与率を明らかにすることを目的とした。

さらに、第 6 章では、水道水の直接飲用、気相曝露による吸入のほか、食品の摂取による曝露、大気汚染による曝露、経皮曝露、その他の曝露経路によるトリハロメタンの曝露量について知見を収集整理し、毒性評価に関してとりまとめ、水道水の水質基準の検討に必要な飲用および水道水の寄与率に関する評価を行うことを目的とした。

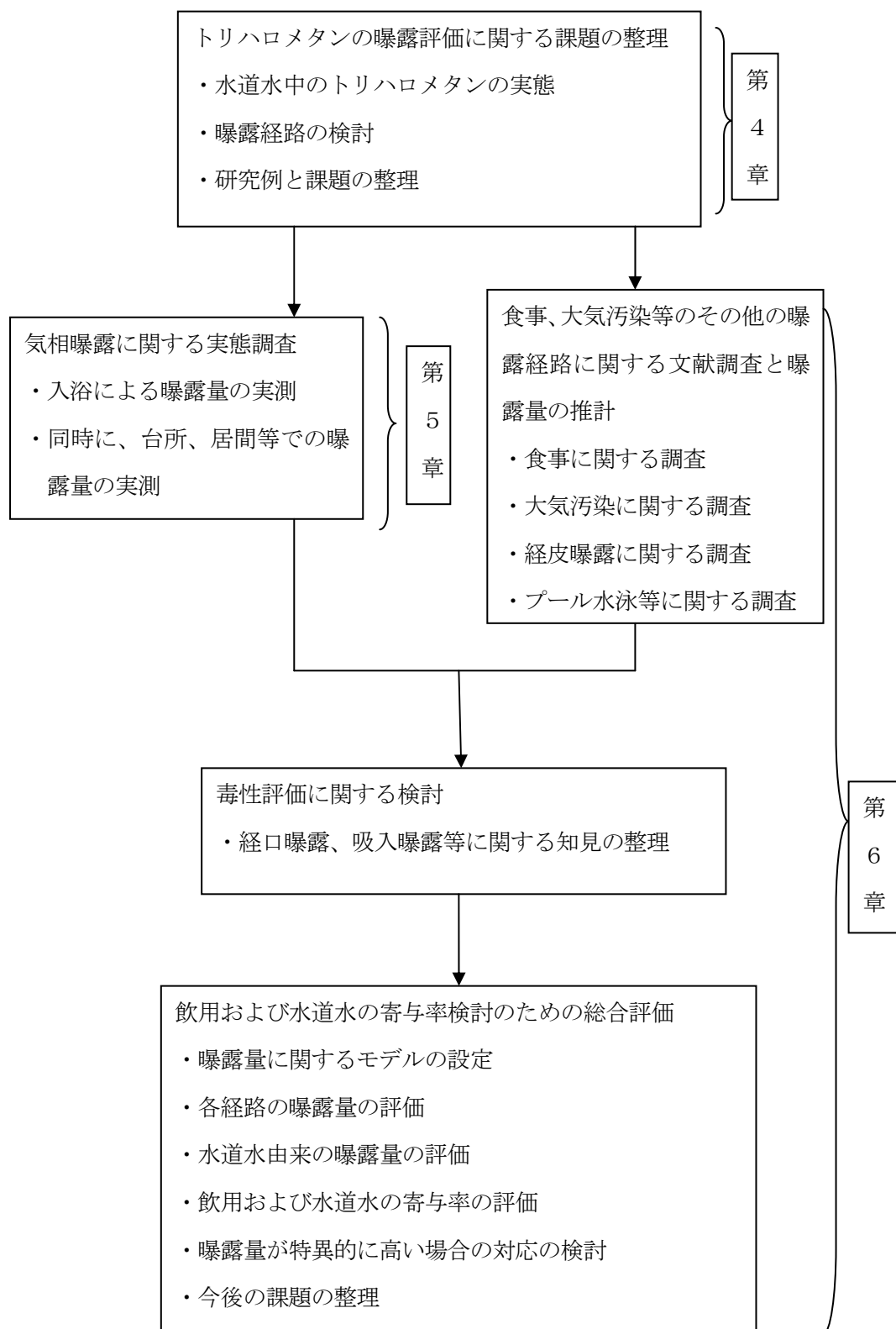


図 1-3 トリハロメタンに関する課題の研究フロー

(2)概要

トリハロメタンに関する課題の研究フローを図 1-3 に示す。

第 4 章では、まず、健康に関する水質基準項目や揮発性有機物質について全国の水道水からの検出状況を調べることにより、水道水の水質管理におけるトリハロメタンの重要性について検討した。次に、クロロホルム等の生産量、環境への排出状況等に関する基礎情報を整理した。また、WHO 飲用水水質ガイドラインのバックグラウンド文書⁴⁾における一般人のトリハロメタンの曝露経路の取扱について調査した。

以上の知見をもとに、我が国の一般人において考慮すべきトリハロメタンの曝露経路について、発生源、媒体、人の行動の別に整理した。そして、これまでの研究例を整理し、我が国におけるトリハロメタンのヒトへの曝露量を評価する上での入浴時の気相曝露に関する実態を把握することの重要性を検討した。

第 5 章では、入浴時の気相曝露に関する実態を把握するため、近畿地方の一般住居を対象に浴室、台所、居間および屋外の空気中並びに給水栓水中のトリハロメタン濃度の測定を同時に実施した。換気の有無、シャワーの使用の有無等による浴室の空気中濃度の違いについて比較した。

また、全国的に豊富なデータがある給水栓水中のトリハロメタンの濃度から浴室の空気中濃度の全国的な推計を行うため、今回測定を行いデータを得た給水栓水中の濃度と浴室の空気中濃度の回帰分析を行った。

さらに、実測調査をもとに、トリハロメタンの各物質ごとに浴室、台所、居間別に気相曝露量の推計を行った。

第 6 章では、第 5 章の実測調査の結果も含め、飲用による曝露、浴室、台所、居間における気相曝露、食事による曝露、入浴時の経皮曝露、大気汚染による気相曝露、水泳プール等における曝露等曝露経路毎のトリハロメタンの曝露量を取りまとめた。曝露量は、各種の文献を収集・整理し、濃度データに当該媒体の摂取量や曝露時間等を乗じて推計した。

毒性評価については、経口曝露、吸入曝露等について評価例や曝露量の評価方法を整理した。

トリハロメタンは、経口曝露、吸入曝露等複数の経路により曝露されるため、経路毎に独立的に評価する場合と足し合わせることで評価する場合の両方で曝露量を評価した。

水道水に由来する曝露量については、水道水の水質基準を設定する上で、直接飲用と気相曝露等の比率が重要であるため、主として、水道水中濃度、浴室、台所、居間等の空気中濃度を同時に調べた第5章で行った実態調査のデータをもとに推計を行った。また、水道水に由来する曝露量に水道水に由来しない曝露量を足し合わせ、全曝露量に対する直接飲用や水道水に由来する曝露量の割合を推計した。

さらに、水道水、食事、大気、水泳および公衆浴場において特異的に高いトリハロメタン濃度が観察される場合の対応について検討した。最後に、トリハロメタン等水道水の曝露量の寄与率を算定する上で、実施すべき調査の内容等を検討した。

参考文献

- 1) 丹保憲仁編：水道とトリハロメタン、技報堂出版、1983 年
- 2) 厚生労働省健康局水道課：全国水道関係担当者会議資料、平成 19 年 2 月 28 日
- 3) WHO: Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition, Volumel: Recommendations, 2004
- 4) WHO: Trihalomethanes in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/05.08/64
- 5) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76、No. 4、pp. 25-37、2007
- 6) 鍋田好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、Vol. 66、No. 4、pp. 16-23、1998
- 7) Gilbert M. Masters: Introduction to Environmental Engineering and Science (Second Edition), Prentice Hall, 1997
- 8) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の構成概念と水道システムにおける必要改善項目の分析、環境衛生工学研究、Vol. 21、No. 1、pp. 9-19、2007
- 9) 豊田文一、北村武、高木貞敬：嗅覚障害－その測定と治療、株式会社医学書院、1978

第2章 水道水臭気の現状と現行の測定方法

2.1 本章の目的

水道水に含まれる物質が揮散等により空気を経由して吸入によりヒトに曝露する現象を取り上げる際に、カルキ臭やカビ臭等による水道水の臭気問題は、避けることのできない大きな問題である。第2章では、高度浄水処理が普及したにもかかわらず、水道水をそのまま飲用しない人が大多数を占めることから、水道水の臭気問題の現状等を改めて整理し、水道水に対する信頼を回復するために解決すべき課題を抽出することとする。特に、臭気問題を的確に把握する上で確立することが不可欠な臭気の測定方法について、現行の測定方法の問題点等を整理する。

2.2 水道水の臭気問題の現状

ミネラルウォーターの消費量が増大し、図2-1に示すとおり、国内生産量および輸入量の合計は、昭和61年において約82千kLであったのが、10年後の平成8年で約630千kLと7.7倍、20年後の平成18年で2,353千kLと28.6倍となっている¹⁾。水道水源の汚濁等により水道水の異臭味被害が発生し、厚生労働省の調査によると、図2-2のとおり、平成2年度には、全国の異臭味被害人口は21,625千人に達した²⁾。その後、水道事業体における高度浄水施設の導入が進むなどし、平成11年度には1,163千人まで減少したが、現在でも、異臭味被害人口は2～3百万人程度になっている²⁾。

水道水の異臭味被害の種類の内訳は、図2-3のとおり、カビ臭・土臭が63%と最も多いが、そのほか、植物性臭気21%、魚臭14%、腐敗臭1%、薬品臭1%と多岐にわたっている²⁾。

水道水の水質基準は、水道法第4条にもとづく省令により、項目とその基準値が定められている。平成15年に水質基準に関する省令が改正され、カビ臭の原因物質として、ジェオスミンおよび2-メチルイソボルネオール(2-MIB)に関する基準が設定された。基準値は、両者とも10 ng/L以下であり平成16年度から施行されたが、既存の施設については、平成18年度末までは、経過措置として20 ng/L以下の暫定基準値が適用された。新しい水質基準施行後はじめて取りまとめられた、平成16年度に全国の水道事業体で測定されたデータ³⁾を見ると、図2-4のとおり、年間の最高値がジェオスミンの基準値(10 ng/L以下)を超過した地点は、5,143地点中23地点(0.4%)であり、13地点が表流水またはダム湖沼を水源とするものであった。また、暫定基準値(20 ng/L以下)を超過した浄水は2地

点であり、2 地点とも表流水を水源とするものであった。また、2-MIB の基準値（10 ng/L 以下）を超過した地点は、図 2-5 のとおり、5, 143 地点中 17 地点であり、7 地点が表流水またはダム湖沼を水源とするものであり、暫定基準値（20 ng/L 以下）を超過した浄水は 1 地点であり表流水を水源とするものであった。

また、冬季においては河川等の水源においてアンモニア性窒素の濃度が上昇する傾向にあり、これが浄水過程で添加される塩素と反応してトリクロラミン等が生成し、いわゆるカルキ臭が発生している⁴⁾⁵⁾。

以上のように、水道水の異臭味被害は、最も多かった時期と比べると、高度浄水施設の導入等により減少したが、今なお数百万人が被害を受けており、更なる高度浄水処理の導入の促進等の対策を進めるため、カビ臭原因物質の水質基準が設定されたものの、ミネラルウォーターの国内生産量および輸入量の直線的増大の傾向は止まることはなく、水道水の飲料水としての信頼度が回復していないことを窺わせる状況にある。

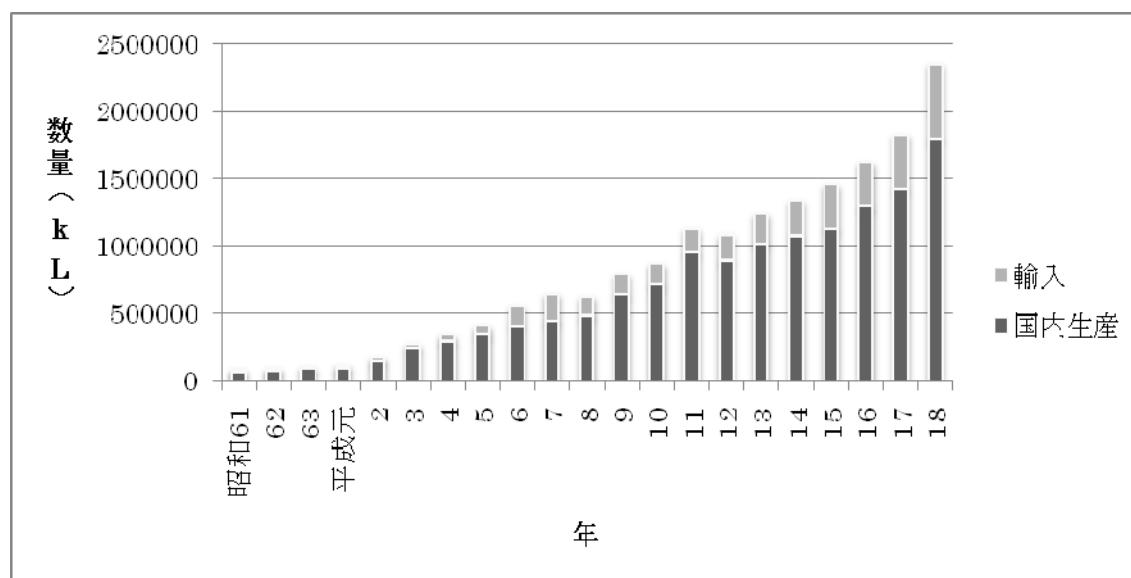


図 2-1 我が国のミネラルウォーター類の生産量および輸入量¹⁾

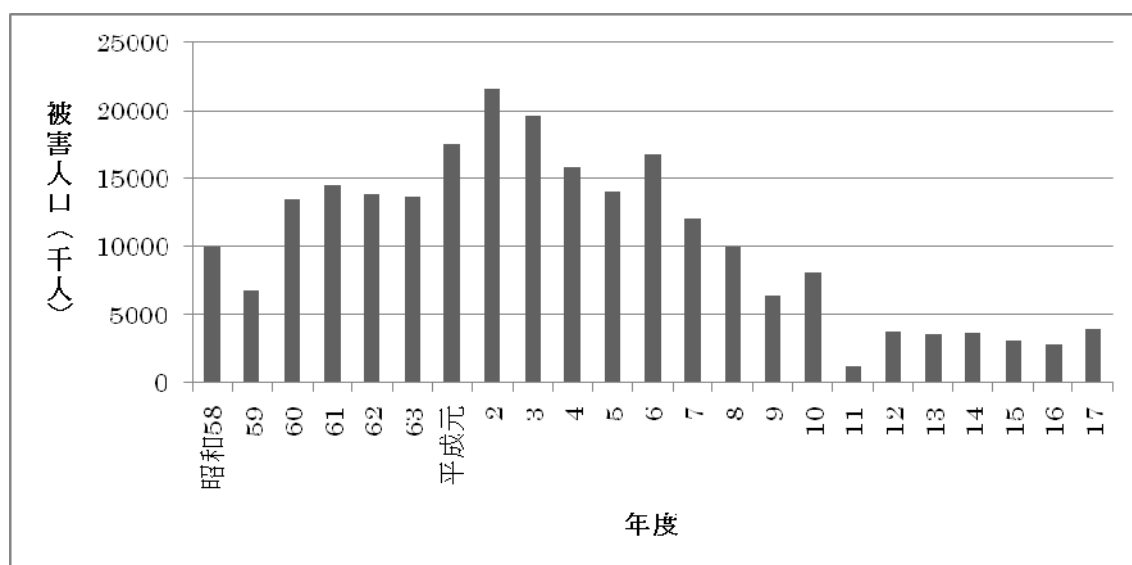


図 2-2 我が国の水道水の異臭味被害人口 ²⁾

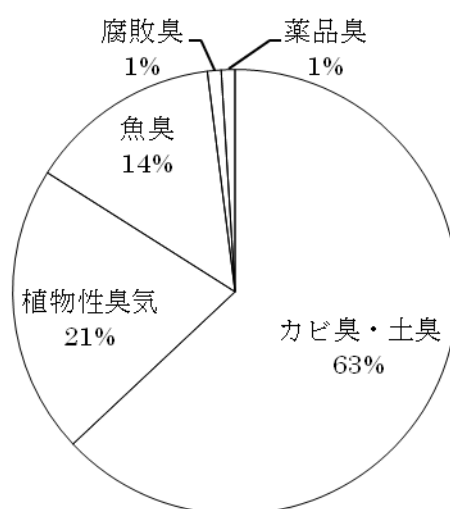


図 2-3 水道事業体における異臭味被害の種類別内訳（平成 17 年度、全 73 件） ²⁾

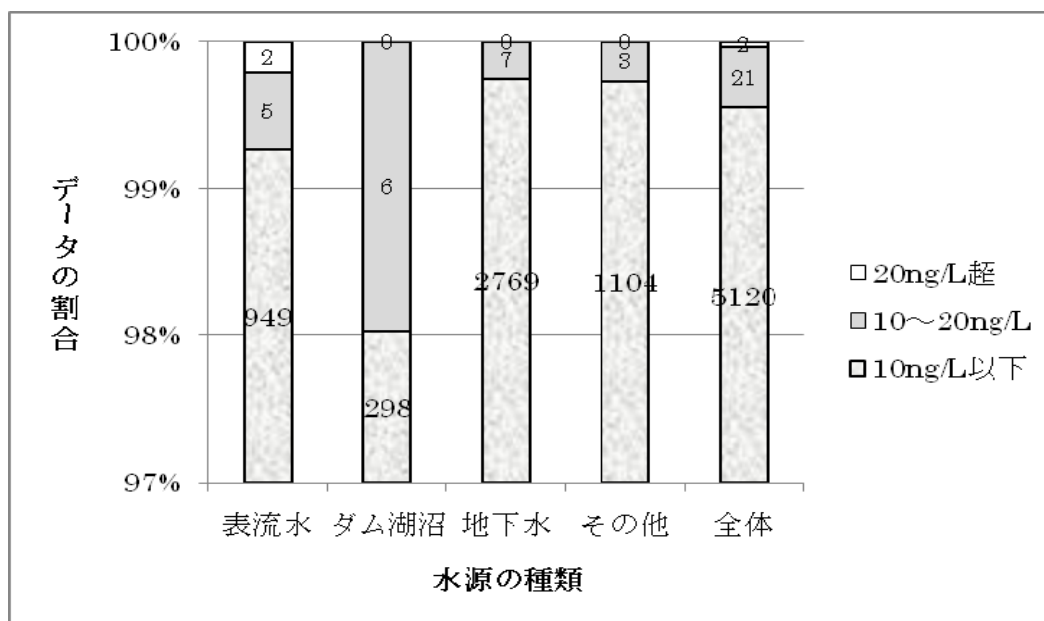


図 2-4 水源別のジェオスミンの水道水水質基準の達成状況³⁾

(平成 16 年度、最高値)

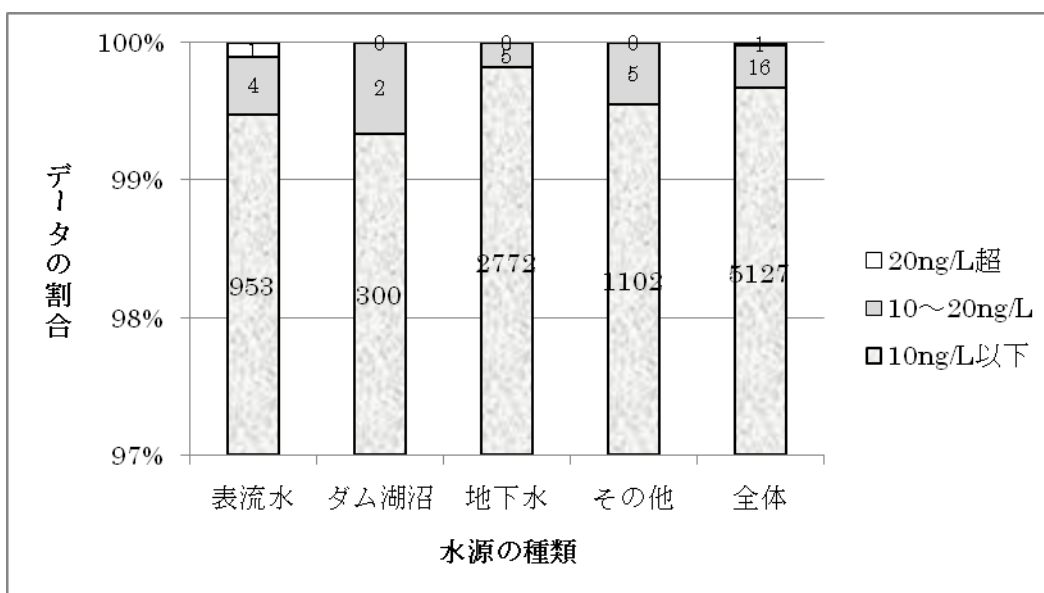


図 2-5 水源別の 2-MIB の水道水水質基準の達成状況³⁾

(平成 16 年度、最高値)

2.3 水道水への不満の実態および満足度の向上策に関する研究例

伊藤ら⁶⁾は、既に高度浄水処理水が供給されている大阪市内に在住する15～74歳の住民を対象として、平成17年8月に、水道水に対する評価等に関するアンケート調査を行った。632人の有効回答（有効回答率20.2%）が得られた。まず、水道水の飲用形態に関する質問を行い、日常的に飲用している水について、水道水をそのまま飲用する、市販のボトルウォーターを飲用する、水道水を一度煮沸したものを飲用する、浄水器を使用した水道水を飲用する、の中から回答を求め、また、水道水に対する評価に関する質問として、「おいしさ」、「塩素臭」、「その他の異臭味（カビ臭など）」等11項目について重要度および満足度を1点から5点の5段階で評価することを依頼した。

（ニーズスコア）＝（重要度）－（満足度）として、水道水の飲用形態別に「おいしさ」についてみると、飲用形態が水道水の場合のみ満足度が0を上回ったが、ニーズスコアも1を上回った。飲用形態が水道水以外の場合は満足度が0を下回り、ニーズスコアもさらに高い値を示した。特に飲用形態がボトルウォーターの場合は満足度が低く、ニーズスコアも高い状態が顕著であった。水道水のおいしさに特に不満と改善ニーズを抱く需要者は、水道水の飲用を回避してボトルウォーターを選択している可能性があると解釈している。また、「塩素臭」のニーズスコアも同様の傾向を示した。水道水に対する評価項目（11項目）のニーズスコアの上位3位までは、「原水水質安全性」等の需要者の健康に直接影響するような項目が占めたが、4位が「おいしさ」、5位が「その他異臭味」、6位が「塩素臭」が続き、今後飲用水として水道水に回帰してもらおうという観点からみれば、塩素臭やカビ臭などの異臭味に対する認知の改善が必要とされているという結果であった。

また、伊藤ら⁷⁾は、上記と同じ地域の住民を対象として、平成17年11月～12月に、水道水に対する認識等に関するアンケート調査を実施した。調査では、水道水の飲用頻度に関する質問、日常の飲用形態に関する質問、水道水に対する認識に関する質問および個人属性に関する質問を行った。水道水に対する認識に関する質問は、「異臭味に関する質問」、「水道水の情報評価に関する質問」、「水道水に対する満足感に関する質問」等である。この際、米国において顧客満足度の測定に広く用いられているACSI（American Customer Satisfaction Index：米国顧客満足度指数）を参考に、「満足感」因子を構成する観測変数として、水道水に対する「総合満足度」、「水道水に期待する水準との乖離度」、「理想の飲用水との一致度」の3つが設定された。

3,104世帯に対する調査の結果、700人以上の23.3%の有効回答が得られた。水道水の飲用頻度については、5段階評価のうち、そのままの水道水をまったく飲用しないと回答

した需要者は、通常の飲用形態が煮沸の場合が 29.9 %、浄水器の場合が 40.4 %、ボトルウォーターの場合が 49.1 %であった。水道水に対する満足度に関する質問に対して、「総合満足度」について「非常に満足している」または「ある程度満足している」と答えた需要者は飲用形態が水道水の場合で 76.7%、煮沸の場合で 47.4 %、浄水器の場合で 30.8 %、ボトルウォーターの場合で 25.4%であり、水道水をそのまま飲用している需要者の 80 % 近くが水道水に満足しているのに対し、ボトルウォーターや浄水器では 30%前後という小さい割合となった。また、「期待する水準との乖離度」では、「かなり劣っている」または「やや劣っている」と答えた需要者は、飲用形態が水道水の場合で 14.7 %、煮沸の場合で 39.2 %、浄水器の場合で 46.7%、ボトルウォーターの場合で 61.9 %であった。「理想との一致度」では、「(理想と) 同じくらい優れている」または「ある程度近い」と答えた需要者は、飲用形態が水道水の場合で 60.4 %、煮沸の場合で 32.0 %、浄水器の場合で 27.9 %、ボトルウォーターの場合で 19.1 %となった。おいしさに関する質問において、「味」について聞いたところ、飲用形態が水道水の需要者は 46.5 %が「非常においしい」または「ある程度おいしい」と答え、ボトルウォーターの需要者では 13.3 %に過ぎなかった。異臭味に関する質問において、「塩素臭（カルキ臭）」について聞いたところ、塩素臭（カルキ臭）を「強く感じる」または「ある程度感じる」と答えた需要者は、飲用形態が水道水の場合 15.5 %であり、ボトルウォーターの場合 41.6 %、浄水器の場合 43.8 %であった。「その他カビ臭などの異臭味」は、「塩素臭（カルキ臭）」と同様の傾向がみられたが、「塩素臭（カルキ臭）」に比べて「強く感じる」または「ある程度感じる」と答えた割合は小さかった。

さらに、伊藤らは、共分散構造分析による水道水に対する満足感の因果モデルを構築し、その結果、「満足感」因子に対して、「異臭味」、「おいしさ」、「健康不安」の 3 因子の総合効果が大きく、飲用水としての水道水に対する満足感を向上させるためには、異臭味やおいしさに対する評価の改善や、健康不安の解消に着目する必要があるとしている。また、「情報評価」因子は「満足感」因子に直接効果をもたらすことはないが、「異臭味」、「健康不安」の 2 因子を通じて間接的に影響をもたらし、その総合効果は正の値を示していることから、情報を得て異臭味に対する評価が改善したり健康不安が解消したりすることで、水道水に対する満足度は向上するとしている。

宮本⁸⁾は、伊藤らが大阪市民を対象として実施したアンケート調査結果から、「塩素臭」、「その他の異臭味」、「味」について大阪市の地図上にプロットし、地域等による水道水の評価の差異があるかどうかを調べた。その結果、特定の地域の人だけがカルキ臭やその他

の異臭味を強く感じているということはなく、また、配水系統の違いや配水場からの距離の違いにより評価に差が生じていることもなく、住居形態（一戸建と集合住宅）による差異もあまり見られず、嗅覚や水道水に対する個人差等によるものと考えられた。

以上をまとめると次のようになる。

- (1) 高度浄水処理を導入したところでも、カルキ臭などの異臭味に不満をもつ需要者が依然として多い。
- (2) 水道水に対する満足感には、「異臭味」、「おいしさ」、「健康不安」の3因子が大きな影響を与えており、また、「情報評価」の因子も間接的に影響する。水道水の満足度を向上させるには、異臭味等の解消を図るとともに、需要者に適切に情報提供を行う必要がある。
- (3) 水道水の異臭味の評価については、配水系統やその中の地域による差異はなく、嗅覚や水道水に対する満足度の個人差等によるものと推察された。

2.4 水道水の臭気問題に対して取り組むべき課題

水道水の異臭味問題を解決するため、各地で高度浄水処理が導入され、カビ臭等については概ね問題が克服されてきたところである。しかしながら、高度浄水処理が導入された地域においても、水道水に対する信頼は回復しておらず、水道水を直接飲用する人は、1～2割程度に止まっており⁶⁾、ボトルウォーター等に依存している人が多いのが実情である。また、大阪市民を対象とした研究において、水道水に対する満足度を向上させるためには、異臭味問題の解決が大きな課題の一つとなっており、間接的ではあるが、適切な情報公開が問題解決のために必要であることがわかった。さらに、カビ臭の他にカルキ臭に対する関心も高かった⁷⁾。

一方で、アンケート調査に対して回答のあった需要者について、配水系統・地域等の属性を見ると、そのような要因に関係なく、需要者の異臭味に関する判断は、嗅覚や水道水に対する満足度の個人差等によるものと推察された。

したがって、水道水の臭気問題を解決するためには、高度浄水の導入等の対策等を講ずるとともに、需要者に対して、供給されている水道水が需要者にとって満足し得るものであることを示すことが必要である。

そのためには、水道水がボトルウォーター等と比較して、異臭味等に関して遜色がないものであることを客観的に示す方法を開発することが必要である。需要者を取り戻すには、水道水の異臭味が改善されたことを客観的に示し、需要者とコミュニケーションを図り、顧客満足度を向上させることが重要であり、その有力な手法として、カビ臭以外のカルキ臭を

含めた水道水の異臭味に対する客観的かつ説得力のある測定方法が必要とされている。このことにより、人々の蛇口離れを防止し、また、カルキ臭等がないおいしい水の供給につながっていくものと考えられる。

このため、次に、水道水の臭気の測定方法の現状について整理し、問題点を把握することとする。

2.5 水道水の臭気の測定方法および測定結果

水道水の臭気の測定方法としては、臭気原因物質であるジェオスミンおよび2-MIBを測定する方法が厚生労働省告示により示されているほか、同告示において「臭気」そのものの測定方法が設定されている。また、日本水道協会が発行している上水試験方法に掲載されている「臭気強度（TON）」の測定方法がある。

「臭気」は、厚生労働省告示では、単純に検査対象の水道水を入れた三角フラスコのヘッドスペースの臭気を鼻で嗅ぎ、臭気を判定することとされている⁹⁾。また、「臭気強度（TON）」は、上水試験方法では、無臭の対照水と比較して、検水が無臭となるまで無臭味水で希釈した倍数を測定する方法が示されている¹⁰⁾。一方、悪臭防止法では、事業場の排水の臭気測定法として、排水が含まれる試料水が入った1個の三角フラスコおよび無臭の対照水が入った2個の三角フラスコを用意し、別の者が三角フラスコのヘッドスペースの臭気を嗅ぎ、試料水の入った三角フラスコを当てるという三点比較法が採用されている¹¹⁾。この方法は、試料水の希釈倍数を大きくし、臭気を嗅ぐ者が試料水の入った三角フラスコを当てることができなくなるまで検査を行い、閾値に相当する希釈倍数を求めるものである。

2.5.1 厚生労働省告示による臭気の測定方法⁹⁾

水道法第4条にもとづき設定された水質基準項目の検査方法は、厚生労働省告示第261号（平成15年7月22日）において定められている。臭気については、次のとおり規定されている。

官能法

試料の採取および保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、直ちに試験する。

試験操作

検水100 mLを容量300 mLの共栓付き三角フラスコに採り、軽く栓をして40～50℃

に加温し、激しく振った後、直ちに塩素臭以外の臭気を調べる。

2.5.2 上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定方法¹⁰⁾

上水試験方法 2001 年版 ((社) 日本水道協会) では、臭気強度 (TON) の検査方法として、検水の臭気がほとんど感知できなくなるまで無臭味水で希釈し、臭気閾値希釈倍数をもって臭気の強さを表す方法が示されている。試験操作は次のとおりである。

まず、予備試験として、検水 200、40、10、4 mL をそれぞれ共栓三角フラスコ 300 mL に採り、無臭味水を加えて各 200 mL とし、これを予備試験水とする。別に、対照水として無臭味水 200 mL を共栓三角フラスコ 300 mL に採る。各々の三角フラスコを 40～50 °C に加温した後、まず対照水を振とうし、開栓と同時に発生する蒸気の臭気をかぐ。次に、検水量の少ない方から同様に操作して予備試験水の臭気を対照水と比較し、臭気を感じられる最小検水量を求める。

本試験では、予備試験で求めた最小検水量に対応して表 2-1 の縦系列に示す本試験に用いる検水量を求め、それぞれ共栓三角フラスコ 300 mL に採り、無臭味水を加えて各 200 mL とし、これを本試験水とする。次いで、本試験水を予備試験と同様に操作して臭気を感じる最小検水量 (a mL) を求め、次式によって試料の臭気強度 (TON) を算出する。

$$\text{臭気強度 (TON)} = 200 / a \times \alpha$$

α : 臭覚補正係数

臭気補正係数は、臭気強度試験における臭水識別者の臭覚を一般の大多数の人々の臭覚と一致させて臭気強度 (TON) を算出するための係数であり、必要に応じて用いる。

表 2-1 臭気強度 (TON) 測定希釈検水量

| 予備試験の検水量 (mL) | 200 | 40 | 10 | 4 |
|-----------------|-----|------|-----|-----|
| 本試験に用いる検水量 (mL) | 200 | 40 | 10 | 4.0 |
| | 100 | 28.5 | 8.0 | 2.9 |
| | 67 | 20 | 6.7 | 2.0 |
| | 50 | 13.3 | 5.0 | 1.3 |
| | 40 | 10 | 4.0 | 1.0 |

2.5.3 全国の水道の臭気強度 (TON) の測定結果

臭気強度 (TON) は、水質基準項目に準ずる水道水質管理項目である水質管理目標設定項

目の一つとなっており、目標値は「3 以下」とされている。水道事業体における測定は任意であるが、厚生労働省が水質管理目標設定項目等基準化検討調査¹²⁾を行っており、平成 17 年度において全国の水道事業体で測定された水道原水および浄水の臭気強度（TON）をとりまとめた結果を図 2-6 および図 2-7 に示す。原水では、測定地点数 814 のうち 258 地点（31.7%）で水道水の目標値を超過しており、そのうち 227 地点（88.0 %）は水源が表流水またはダム・湖沼であった。また、浄水では、測定地点数 1,262 のうち 12 地点（1.0 %）で水道水の目標値を超過しており、そのうち 6 地点が水源が表流水またはダム・湖沼、6 地点が地下水で同数であった。なお、原水の最大値は 500 であり、浄水の最大値は 15 であった。

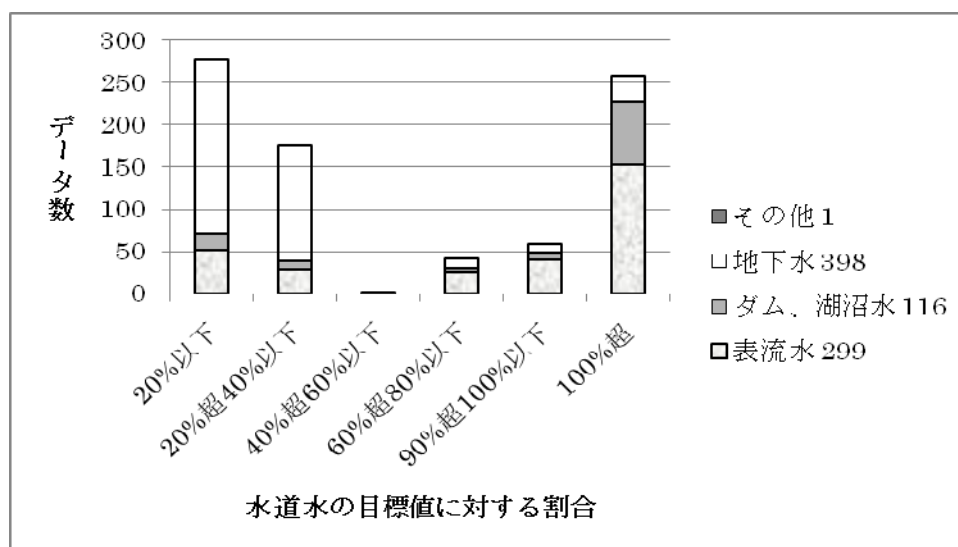


図 2-6 全国の臭気強度（TON）の測定結果（平成 17 年度、原水）

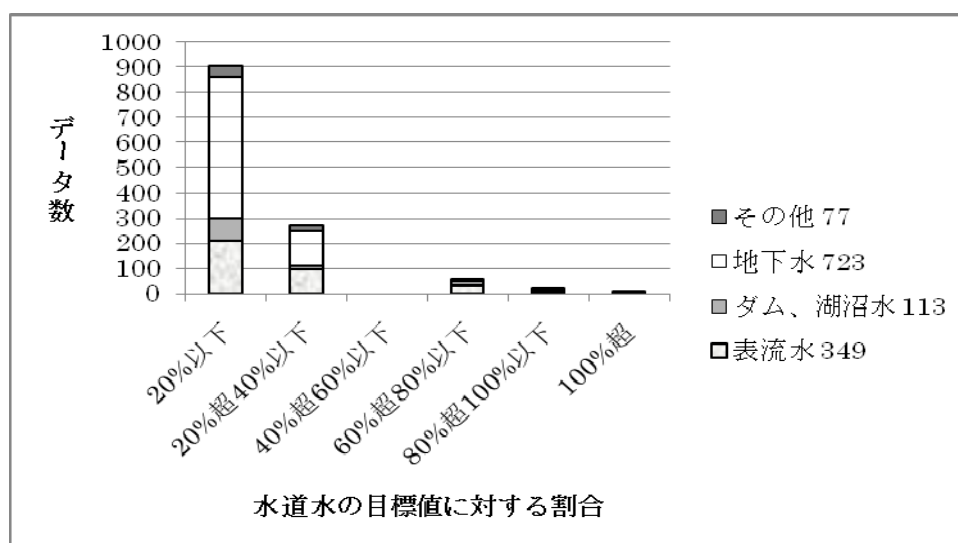


図 2-7 全国の臭気強度（TON）の測定結果（平成 17 年度、浄水）

2.5.4 三点比較法を用いた悪臭防止法にもとづく臭気測定法

悪臭防止法では、第2条第2項において臭気指数が定義され、臭気指数を用いて事業場の排水等規制が行われている。臭気指数は、気体または水に係る悪臭の程度に関する値であって、人間の嗅覚でその臭気を感じることができなくなるまで気体または水の希釈をした場合におけるその希釈の倍数を基礎として算定されるものとされている。臭気指数の具体的算定方法は、環境庁告示第63号（平成7年9月13日）で定められている。その概要は次のとおりである。

パネル（嗅覚を用いて臭気の有無を判定する者）は、5種類の一定濃度の基準臭を用いた試験を行い、正しく回答できた者を選定する。試験は、3個のフラスコのうちの1個に検水を注入し、無臭水で当初希釈倍数になるよう希釈し、検水と無臭水を足した全量が100 mLとなるよう調製し、フラスコを密栓する。調製した水の入ったフラスコ（付臭フラスコ）1個と100 mLの無臭水のみを入れて密栓したフラスコ（無臭フラスコ）2個を1組としてパネルに渡す。

パネルは、フラスコをそれぞれ縦に2～3回強く振とうした後、3個のフラスコのうちから検水が注入されていると判定するフラスコ1個を選定する。パネルが付臭フラスコを選定した場合は、希釈倍数をおおむね3倍にして同じ操作を繰り返し、パネルが無臭フラスコを選定するか付臭フラスコを選定することが不能となった時点で終了する。

次式により検水の希釈倍数に係る各パネルの閾値を算出する。

$$X_{wi} = (\log N_{1i} + \log N_{0i}) / 2$$

X_{wi} ：試料臭気の希釈倍数に係るあるパネルの閾値

N_{1i} ：当該パネルが付臭フラスコを選定した場合における当該フラスコに係る希釈倍数の値のうち最大のもの

N_{0i} ：当該パネルが無臭フラスコを選定した場合または付臭フラスコを選定することが不能であった場合における付臭フラスコに係る希釈倍数の値

パネルは6人以上あてることとしており、各パネルについて算出した X_{wi} のうち最大の値と最小の値をそれぞれ一つずつ除き、平均値 X_w を算出する。

臭気指数 Y_w は、 $Y_w = 10X_w$ により算出する。

2.5.5 測定方法の問題点と検討すべき課題

臭気原因物質であるジェオスミンおよび2-MIBについては、水道法にもとづく水質基準項目となっており、厚生労働省告示にもとづく機器分析により測定することとなっている。

特定の物質を測定するため、臭気の原因がその他の物質の場合は対応できない。

また、水道水の臭気を人の嗅覚により判定する方法としては、厚生労働省告示により臭気に異常がないことを確認する方法および上水試験方法による臭気強度（TON）を測定する方法があるが、臭気の有無を検査者が主観で判定することとなっており、測定結果の客観性について疑問がもたれるところである。

悪臭防止法の分野では、三点比較法により臭気指数を求める方法が採用されている。三点比較法による臭気の判定は、客観性には優れるものの、3つの試料から1つを選ぶ際に生ずる偶然による正解により、測定値は本来あるべき数値より大きくなってしまう。しかしながら、現行の方法は、その影響を回避する措置がとられていない。

したがって、以上のような問題を解決することのできる水道水の臭気の測定方法を開発することが求められていると言える。

2.6 結語

水道水の臭気問題の現状等を整理し、水道水に対する信頼を回復するために解決すべき課題と本研究で検討すべき課題を抽出した。その結果は次のとおりである。

- (1) 水道水の異臭味問題を解決するため、各地で高度浄水処理が導入され、カビ臭等については概ね問題が克服されてきたところであるが、高度浄水処理が導入された地域においても、水道水に対する信頼は回復しておらず、水道水を直接飲用する人は、1～2割程度に止まっており、ボトルウォーター等に依存している人が多い。
- (2) 高度浄水処理で対応できるカビ臭のほか、カルキ臭に対して不満をもっている人が多い。
- (3) 水道水に対する満足度を向上させるために、異臭味問題の解決が大きな課題の一つとなっており、間接的ではあるが、適切な情報公開が問題解決のために必要である。
- (4) 大阪市内に居住する需要者に対して行ったアンケート調査結果からは、配水系統・地域等の要因に関係なく、需要者の水道水の異臭味に関する判断は、嗅覚や水道水に対する満足度の個人差等によるものと推察された。
- (5) 水道水の臭気問題を解決するために今後取り組むべき課題としては、高度浄水の導入等の対策等を講ずるとともに、供給されている水道水が需要者にとって満足し得るものであることを示すことが必要である。
- (6) 水道水がボトルウォーター等と比較して、異臭味等に関して遜色がないものであることを客観的に示す方法を開発することが必要である。その有力な手段として、水道水の異臭味の客観的かつ説得力のある測定方法が必要とされている。カビ臭以外のカルキ臭に

についても測定することが可能な手法を開発する必要がある。

(7) 臭気を機器分析により測定する方法は、特定の物質を測定するため、臭気の原因がその他の物質の場合は対応できず、また、現状の水道水の臭気を人の嗅覚により判定する方法は、臭気の有無を検査者が主観で判定する必要があるため、測定結果の客観性について疑問がもたれる。さらに、悪臭防止法で採用されている三点比較法により臭気指数を求める方法は、客観性には優れるものの、偶然に発生する正解により、測定値は本来あるべき数値より大きくなってしまう。したがって、このような問題を解決することのできる水道水の臭気の測定方法を開発することが求められている。

参考文献

- 1) 日本ミネラルウォーター協会：統計資料、<http://www.minekyo.jp/sub3.htm>
- 2) 厚生労働省健康局水道課：全国水道関係担当者会議資料（平成 19 年 2 月 28 日）
- 3) 厚生労働省：平成 16 (2004) 年度水道統計水質分布表
- 4) 鍋田好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、Vol. 66、No. 4、pp. 16-23、1998
- 5) 森實圭二、梅谷友康、寺嶋勝彦：浄水処理に起因する臭気の基礎的調査－塩素とアンモニア及びアミノ酸の反応－、大阪市水道局水質試験所年報、平成 9 年度
- 6) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の構成概念と水道システムにおける必要改善項目の分析、環境衛生工学研究、Vol. 21、No. 1、pp. 9-19、2007
- 7) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76、No. 4、pp. 25-37、2007
- 8) 宮本太一：塩素処理に起因する水道水臭気の官能試験方法および臭気原因物質の検出、京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻修士論文、平成 19 年 2 月 13 日
- 9) 平成 15 年厚生労働省告示第 261 号：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法
- 10) (社) 日本水道協会：上水試験方法 2001 年版、pp. 103-106
- 11) 平成 11 年環境庁告示第 18 号：臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法
- 12) 厚生労働省：水質管理目標設定項目等基準化検討調査、
http://www.jwrc-net.or.jp/suishitsu/sokutei/asp/wq_top.asp

第3章 水道水臭気の測定方法の提案と検証

3.1 本章の目的

第2章において、高度浄水処理が導入された地域でもカルキ臭等の水道水の臭気に関して満足感が十分に得られておらず、需要者へ情報提供を行う手段として、臭気の測定方法を確立することが重要であると指摘した。第3章では、水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、臭気強度（TON）の測定に三点比較法を適用することを目指して、確率論を用いた理論的考察および嗅覚の個人差に関する考察を実施した上で、新しい臭気強度（TON）の測定方法を提案し、人工付臭水を用いた実験および実際の水道水の臭気の測定により、その実用性と優位性の検証を行う。

3.2 偶然の正解の影響に関する確率論的考察

三点比較法の場合、パネルが実際には臭いの違いを認識していないにも関わらず、偶然に試料水が入ったフラスコをあてる可能性が3分の1存在する。三点比較法を用いた測定の信頼性を損ねている最も大きな要因と考えられる。このため、偶然の正解が起こる確率と影響の大きさを理論的に考察し、その影響を小さくする方法を検討した。

各パネルの測定結果が本来の結果からずれてしまう確率 $f(x)$ は幾何分布を示す。

$$f(x) = p \cdot q^{x-1} \dots \dots \text{式(3.1)}$$

x : 当該パネルが無臭フラスコを選定するまでのフラスコ選定操作の数

p : 当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率

q : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

また、複数のパネルを用いて測定する場合、その測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布（パスカル分布）を示す。

$$f(x) = {}_{k+x-1}C_x p^k q^x \dots \dots \text{式(3.2)}$$

x : パネルが偶然に付臭フラスコを選定した数の合計数

k : パネルの人数

p : 当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率

q : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

負の二項分布の平均 $E(x)$ および標準偏差 $S(x)$ は次のとおりである。

$$E(x) = k \cdot \frac{q}{p} \dots \dots \text{式(3.3)}$$

$$S(x) = \frac{\sqrt{k \cdot q}}{p} \dots \dots \text{式(3.4)}$$

複数のパネルで三点比較法により測定した場合、1 人のパネルの 1 回の偶然の正解によるパネル全体の平均値（臭気強度（TON））への影響は、パネルの人数で除した値となるので、臭気強度（TON）の測定値の本来の結果からのずれの平均および標準偏差は次のとおりとなる。

$$\text{平均} : \frac{q}{p}$$

$$\text{標準偏差} : \frac{\sqrt{k \cdot q}}{p}$$

通常の三点比較法の場合、 $p=2/3$ 、 $q=1/3$ となるため、測定の際の次の希釈倍数との距離を 1 とした場合、平均は $1/2$ （ $=0.5$ ）にまで達する。測定値の信頼性を高めるためには、偶然に正解する確率を無視できる程度に減ずる必要がある。このため、同じ希釈倍数で 2 回測定を実施し、2 回とも的中してはじめて正解とみなす（ $p=8/9$ 、 $q=1/9$ ）と、偶然の正解による測定値のずれの平均は $1/8$ （ $=0.125$ ）となる。3 回では $1/26$ （ $=0.038$ ）となる。なお、偶然の正解による測定値のずれの平均は、パネルの人数（ k ）と関係がない。

同一希釈倍数における測定の数、パネルの数の違いによる測定値のずれの平均および標準偏差を表 3-1 に示した。

標準偏差は、1 回の的中を正解とみなす場合と比べて、2 回または 3 回の的中を正解とみなす場合の方が大幅に小さくなることがわかる。また、パネルの人数が多いほど標準偏差は小さくなるが、その効果は人数が多くなるに従い遞減する（図 3-1）。

平均に標準偏差を加えた数値を 0.5 未満とすること、すなわち、四捨五入すると本来の測定値となることを目標とすると、1 回の的中を正解とみなす方法では、平均が 0.5 であ

るのでその目標を達成することはできず、2 回の的中を正解とみなしパネルの人数を 2 人以上とすることが必要である。

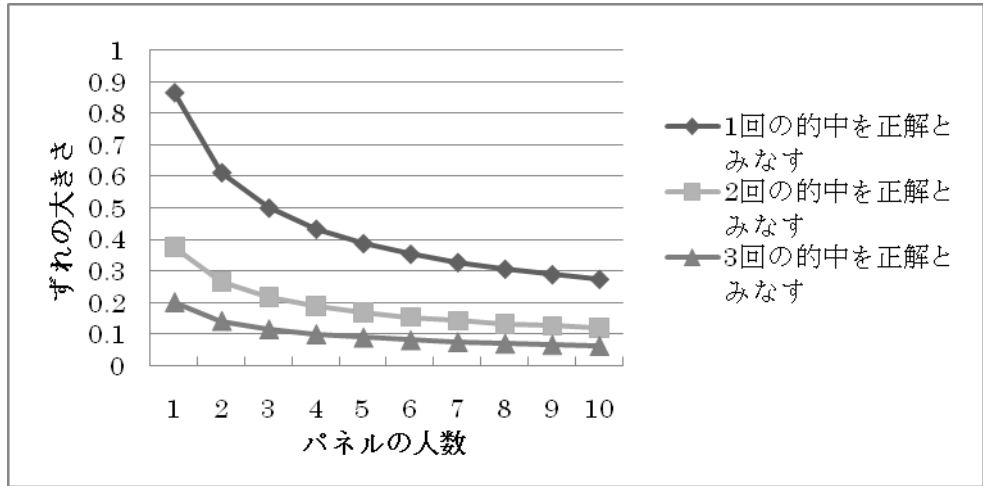


図 3-1 正解のみなし方による正解のずれの大きさの標準偏差
(パネルの人数別)

表 3-1 三点比較法の偶然の正解による臭気強度 (TON) の測定値の影響

| 正解の方法 パネル人数 | 同一希釈倍数で 1 回の的中を正解とみなす | | | 同一希釈倍数で 2 回の的中を正解とみなす | | | 同一希釈倍数で 3 回の的中を正解とみなす | | |
|--------------------|-----------------------|-------|-----------|-----------------------|-------|-----------|-----------------------|-------|-----------|
| | 平均 | 標準偏差 | 平均 + 標準偏差 | 平均 | 標準偏差 | 平均 + 標準偏差 | 平均 | 標準偏差 | 平均 + 標準偏差 |
| 1 人 | 0.500 | 0.866 | 1.366 | 0.125 | 0.375 | 0.500 | 0.038 | 0.200 | 0.238 |
| 2 人 | | 0.612 | 1.112 | | 0.265 | 0.390 | | 0.141 | 0.180 |
| 3 人 | | 0.500 | 1.000 | | 0.217 | 0.342 | | 0.115 | 0.154 |
| 4 人 | | 0.433 | 0.933 | | 0.188 | 0.313 | | 0.100 | 0.138 |
| 5 人 | | 0.387 | 0.887 | | 0.168 | 0.293 | | 0.089 | 0.128 |
| 6 人 | | 0.354 | 0.854 | | 0.153 | 0.278 | | 0.082 | 0.120 |
| 7 人 | | 0.327 | 0.827 | | 0.142 | 0.267 | | 0.076 | 0.114 |
| 8 人 | | 0.306 | 0.806 | | 0.133 | 0.258 | | 0.071 | 0.109 |
| 9 人 | | 0.289 | 0.789 | | 0.125 | 0.250 | | 0.067 | 0.105 |
| 10 人 | | 0.274 | 0.774 | | 0.119 | 0.244 | | 0.063 | 0.102 |

3.3 嗅覚の個人差に関する考察

パネルの嗅覚を用いた臭気の測定の信頼性に疑問がもたれる大きな要因の一つに、パネルの嗅覚の個人差が大きく、パネルにより測定値が大きく変動する可能性があることがあげられる。このため、嗅覚の個人差の程度を確認し、臭気の測定における対処方法について考察した。

これまでの研究によると、嗅覚の個人差は相当大きいことが判明している。豊田ら¹⁾が嗅覚測定用基準臭を作成する過程で、18歳から25歳の嗅覚正常者を対象として10種類の基準臭について637人から多いものでは1,030人の嗅力が調査された。鼻鏡検査により病的所見がなく、また自覚的にも嗅覚障害を有しないと判定された日本人男女が被検者とされた。各基準臭は、それぞれ10倍希釈系列で用意されたものである。各基準臭について薄い方から順に上昇系列で、ある希釈倍数で初めて臭いを感じたときに、その希釈倍数が閾値とされた。

その結果、何らかの臭いを感じられた検知閾値については、10種類の基準臭の5パーセントタイル値と95パーセントタイル値の差は、基準臭の希釈倍数で平均 $10^{3.6}$ （範囲 $10^{3.2} \sim 10^{4.4}$ ）であり、当該臭気を感じられた認知閾値については、基準臭の希釈倍数で平均 $10^{3.1}$ （範囲 $10^{2.2} \sim 10^{3.7}$ ）と、1,000倍を超える大きなものであった。各基準臭について検知閾値と認知閾値の差をみると、10種類の基準臭について、認知閾値は検知閾値に対して、基準臭の希釈倍数で2.5倍から12.6倍の大きさに、平均で5.6倍であった。

また、嗅覚の正常者と障害者では、図3-2に示すように基準臭に関して大きな差異がみられた。なお、正常者の嗅覚の分布については、正規性の検定をしたところ、右裾を長く引いた形をしており、大部分の基準臭の場合に正規性が棄却されたが、ほぼ鐘形の分布をしており、近似的には対数正規分布とみなされている¹⁾。

嗅覚の個人差による測定値の差異を小さくする方法としては、パネルの人数を多くし、平均値を算出することが有効であるが、このような嗅覚の大きな差異がある中で、迅速な測定が求められる水道水の臭気の測定において、大人数のパネルを確保して臭気の測定を行うことは現実的でない。

したがって、嗅覚の個人差の大きさを克服する方法としては、次の方策が考えられる。

(1) 悪臭防止法にもとづく測定において、パネルを選定する際に用いられているように、一定の基準臭を用いて、嗅覚障害者など嗅覚が他の者と大きく異なる者を除いた上で、実際の検体の測定を行う。

(2) パネルを特定の者に限定するとともに、パネルを可能な限り多くし、平均値を算出する。

表 3-2 10 種類の基準臭に関する検知閾値（希釈倍数の対数値）¹⁾

| 基準臭 | 被 検 者 数(人) | 平均値 | 標 準 偏 差 | 5 パーセン タイル 値 (a) | 95 パーセ ンタイル値 (b) | (b)-(a) |
|-------------------------------|---------------|-----|------------|------------------------|------------------------|---------|
| dl-camphor | 1,030 | 3.3 | 1.0 | 1.2 | 4.7 | 3.5 |
| γ -undecalactone | 1,007 | 5.1 | 1.0 | 3.1 | 6.4 | 3.4 |
| iso-valeric acid | 1,018 | 5.9 | 1.1 | 3.7 | 7.0 | 3.3 |
| cyclotene | 1,030 | 5.6 | 1.0 | 3.6 | 6.8 | 3.2 |
| skatole | 1,015 | 6.1 | 1.2 | 3.8 | 7.2 | 3.4 |
| β -phenyl ethyl alcohol | 691 | 5.2 | 1.1 | 3.1 | 6.5 | 3.4 |
| exaltolide | 637 | 3.3 | 1.2 | 1.1 | 5.0 | 3.9 |
| phenol | 650 | 4.0 | 1.4 | 1.4 | 5.8 | 4.4 |
| acetic acid | 653 | 4.3 | 1.1 | 2.2 | 5.8 | 3.6 |
| diallyl sulfide | 640 | 4.5 | 1.4 | 2.2 | 6.3 | 4.1 |

(b)-(a) の平均 3.6

表 3-3 10 種類の基準臭に関する認知閾値（希釈倍数の対数値）¹⁾

| 基準臭 | 被 検 者 数 (人) | 平均値 | 標 準 偏 差 | 5パーセン タイル値(a) | 95パーセン タイル 値 (b) | (b)-(a) |
|-------------------------------|----------------|-----|------------|------------------|------------------------|---------|
| dl-camphor | 661 | 2.7 | 0.7 | 1.1 | 3.3 | 2.2 |
| γ -undecalactone | 653 | 4.4 | 1.0 | 2.1 | 5.4 | 3.3 |
| iso-valeric acid | 666 | 5.5 | 1.0 | 3.2 | 6.5 | 3.3 |
| cyclotene | 666 | 4.8 | 1.0 | 2.6 | 5.8 | 3.3 |
| skatole | 630 | 5.3 | 1.2 | 2.8 | 6.5 | 3.7 |
| β -phenyl ethyl alcohol | 471 | 4.1 | 1.1 | 2.0 | 5.4 | 3.5 |
| exaltolide | 419 | 2.6 | 0.9 | 0.6 | 3.5 | 2.9 |
| phenol | 435 | 3.4 | 0.9 | 1.3 | 4.1 | 2.8 |
| acetic acid | 438 | 3.7 | 0.8 | 1.8 | 4.5 | 2.7 |
| diallyl sulfide | 425 | 3.7 | 1.0 | 1.6 | 5.0 | 3.4 |

(b)-(a) の平均 3.1

表 3-4 10 種類の基準臭の検知閾値と認知閾値の差（希釈倍数の対数値）¹⁾

| 基準臭 | 検知閾値（平均値）（a） | 認知閾値（平均値）（b） | (a) - (b) | 倍数 |
|-------------------------------|--------------|--------------|-----------|------|
| dl-camphor | 3.3 | 2.7 | 0.6 | 4.0 |
| γ -undecalactone | 5.1 | 4.4 | 0.7 | 5.0 |
| iso-valeric acid | 5.9 | 5.5 | 0.4 | 2.5 |
| cyclotene | 5.6 | 4.8 | 0.8 | 6.3 |
| skatole | 6.1 | 5.3 | 0.8 | 6.3 |
| β -phenyl ethyl alcohol | 5.2 | 4.1 | 1.1 | 12.6 |
| exaltolide | 3.3 | 2.6 | 0.7 | 5.0 |
| phenol | 4.0 | 3.4 | 0.6 | 4.0 |
| acetic acid | 4.3 | 3.7 | 0.6 | 4.0 |
| diallyl sulfide | 4.5 | 3.7 | 0.8 | 6.3 |

倍数の平均 5.6

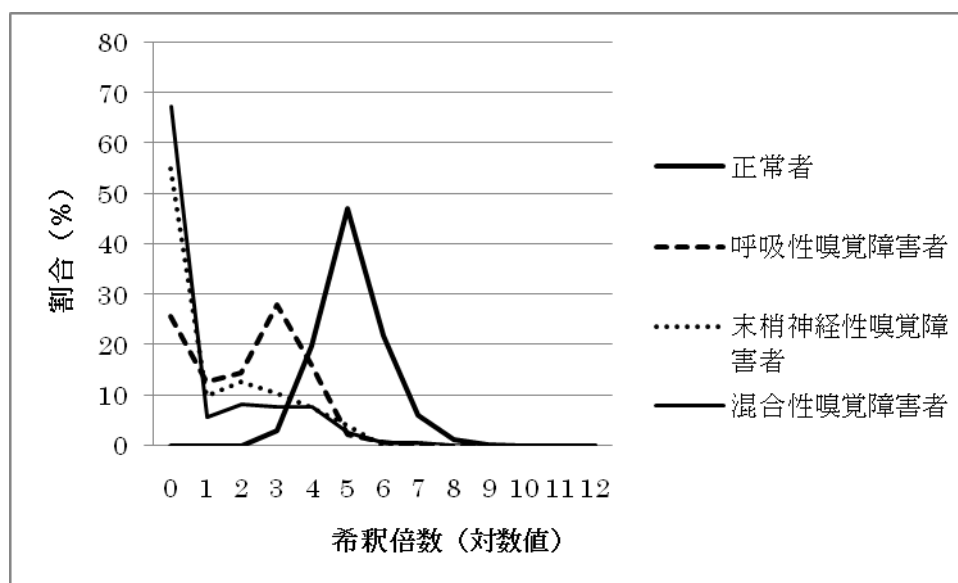


図 3-2 嗅覚の正常者と障害者の検知閾値（試料： γ -undecalactone）

3.4 新しい臭気強度（TON）の測定方法の提案

3.4.1 原理

多くの水道事業体において、臭気強度（TON）の測定は上水試験方法に従って実施されている。このため、新しい測定方法は、水道事業体において採用されやすいものとするため、これまでの測定方法を基礎として、それを改良したものとし、上水試験方法の臭気強度（TON）の測定における本試験で三点比較法を適用したものを提案する。

三点比較法を適用するに当たっては、濃度が高いものから測定を行う下降系列で測定を行う。これは、希釈倍数の高い（濃度が低い）試料から上昇系列で測定すると、最初に偶然の正解が発生し、その次に、より小さな希釈倍数（濃度が高い）試料において不正解が発生するという矛盾した結果を生じさせる可能性があるためである。

また、3.2における考察を踏まえ、各希釈倍数の試料について、各パネルに2回以上測定をさせることとし、検水が入ったフラスコを全ての回で的中することができた場合にその希釈倍数での正解とみなす。

なお、3.3で示したように、臭気を感知する能力は非常に個人差があり、また、嗅覚に障害がある人は、臭気を嗅ぎ分ける人として適当でない。このため、予めパネルの選定試験を行い、嗅覚が他の者と大きく異なる者はパネルに採用しないこととする。

3.4.2 試薬

無臭味水：原則として、無臭味水製造装置に精製水を通した水を用いる。

3.4.3 器具および装置

無臭味水製造装置：ガラス瓶（またはガラスカラム）に粒状活性炭（JIS K 1474）2～5 L を詰めたもの。容器は遮光のため、褐色ガラス製を用いるか、黒いビニルシート等で覆う。

三角フラスコ：共栓付きで容量 300 mL のもの。

恒温水槽：40～50℃に保持できるもの。

3.4.4 パネル

3.2における考察を踏まえ、パネルは2人以上とし、3.3における検討結果により、可能な限り多くする。パネルは、平成7年環境庁告示第63号に示された、基準臭液を用いたパネルの選定方法により、正常な嗅覚を保持していることを確認する。

なお、三点比較法を実施するには、試料を調製する者と臭気を嗅ぎ分ける者を別の者が

行うことが必要であるが、その役割を交代して実施することにより、最低2人で測定を行うことが可能である。

3.4.5 試験操作

3.4.5.1 予備試験

検水 200、40、10、4 mL をそれぞれ三角フラスコ 300 mL に採り、無臭味水を加えて各 200 mL とし、これを予備試験水とする。別に、対照水として無臭味水 200 mL を三角フラスコに採る。次に、各々の三角フラスコを 40～50 °C に加温した後、まず対照水を振とうし、開栓と同時に発生する蒸気の臭気を嗅ぐ。次いで、検水量が少ない方から同様に操作して臭気を対照水と比較し、臭気を感じられる最小検水量を求める。

3.4.5.2 本試験

予備試験で求めた最小検水量を表 3-5 の数値に照らして該当する予備試験検水量の縦系列に示す本試験に用いる検水量を求める。3個の三角フラスコのうち1個に検水を注入し、無臭味水で当初希釈倍数になるよう希釈し、検水と無臭味水を足した全量が 200 mL となるよう調製し、三角フラスコを密栓する。調製した水の入ったフラスコ（付臭フラスコ）1個と 200 mL の無臭味水のみを注入し密栓した三角フラスコ（無臭フラスコ）2個を1組としてパネルに渡す。パネルは、三角フラスコをそれぞれ縦に2～3回強く振とうした後、3個の三角フラスコのうちから検水が注入されていると判定するフラスコ1個を選定する（以上の操作を「フラスコ選定操作」という。）。同一希釈倍数で、同じ操作を再度実施する。2回のフラスコ選定操作において、2回とも付臭フラスコを選定した場合は、当該希釈倍数における正解とみなす。希釈倍数を大きくしてフラスコ選定操作を繰り返し、当該パネルが無臭フラスコを選定するか付臭フラスコを選定することが不能となった時点で終了する。なお、高い希釈倍数で不自然に正解が出るような場合等必要と考えられる場合は、同一希釈倍数で3回以上フラスコ選定操作を行う。

3.4.6 臭気強度（TON）の算出方法

各パネルについて、最後に正解した希釈倍数を各パネルの臭気強度（TON）とする。複数のパネルで測定を実施した場合は、各パネルの臭気強度（TON）を幾何平均した値を臭気強度（TON）とする。なお、幾何平均を行うのは、3.3で示したように正常な嗅覚をもつ者の嗅覚の分布がほぼ対数正規分布にしたがうとみなされているからである¹⁾。

表 3-5 臭気強度 (TON) 測定希釈検水量

| 予備試験の検水量 (mL) | 200 | 40 | 10 | 4 |
|-----------------|-----|------|-----|-----|
| 本試験に用いる検水量 (mL) | 200 | 40 | 10 | 4.0 |
| | 100 | 28.5 | 8.0 | 2.9 |
| | 67 | 20 | 6.7 | 2.0 |
| | 50 | 13.3 | 5.0 | 1.3 |
| | 40 | 10 | 4.0 | 1.0 |

3.5 新しい臭気強度 (TON) の測定方法の検証

3.5.1 臭気物質濃度の減衰に関する検討

フラスコ選定操作において、パネルが三角フラスコの蓋を開け、ヘッドスペース中の空気を嗅ぐことにより、臭気物質が消費される。パネルが三角フラスコの蓋を閉じ、三角フラスコを振とうさせると、水中の臭気物質がヘッドスペースに補給され、気液の平衡が保持され、水中の臭気物質がヘッドスペースに補給された分量だけ減る。提案している臭気強度 (TON) の測定方法では、同じ濃度で三点比較を 2 回以上実施することとしており、従来よりも測定回数が増加するが、同じ三角フラスコの試料を複数回測定に使用できるかどうかは、測定に要する労力・時間等に関係するため実用性に大きな影響を与える。このため、フラスコ選定操作を繰り返すことによる三角フラスコ中の試料のヘッドスペースガスの臭気物質濃度の減衰の程度について検討した。

3.5.1.1 理論的検討

気体の液中への溶解についてはヘンリーの法則があり、定温下において一定容積の液体中に溶解する気体の量は、平衡状態における気体の圧力に比例する²⁾。我が国の水道水のカビ臭の原因物質であるジェオスミンおよび 2-MIB について、Omur-Ozbek ら³⁾は、次式で表わされるヘンリー定数の測定値を表 3-6 のとおり報告している。

$$C_{\text{air}} = m \cdot C_{\text{water}} \quad \dots\dots\text{式 (3.5)}$$

C_{air} : ヘッドスペースの濃度 (mol/mL)

m : ヘンリー定数 (無次元)

C_{water} : 水中濃度 (mol/mL)

表 3-6 ジェオスミンおよび 2-MIB のヘンリー定数 (無次元)

| 温度 | ジェオスミン | 2-MIB |
|-----|--------|--------|
| 20℃ | 0.0028 | 0.0028 |
| 25℃ | 0.0054 | 0.0042 |
| 32℃ | 0.0096 | 0.0090 |
| 39℃ | 0.0213 | 0.0199 |

本研究で提案している測定方法では、水の量 200 mL に対してヘッドスペースは 100 mL 程度であり、測定温度 (40~50 ℃) に近い 39℃のデータをみると、水中のジェオスミンおよび 2-MIB の量はヘッドスペースの 100 倍程度存在することとなる。

式(3.5)を $C = M/V$ (M : 当該物質の量、 V : 体積) として変形すると、

$$M_{\text{air}}/V_{\text{air}} = m \cdot M_{\text{water}}/V_{\text{water}} \cdots \cdots \text{式(3.6)}$$

M_{air} : ヘッドスペース中の当該物質の量 (mol)

V_{air} : ヘッドスペースの体積 (mL)

M_{water} : 水中の当該物質の量 (mol)

V_{water} : 水の体積 (mL)

となる。ヘッドスペースの空気の臭いを嗅ぐ行為を 1 回実施することにより、 M_{air} がすべて消費されるとすると、 $n-1$ 回目の水中の当該物質の量 $M_{\text{water}}(n-1)$ 、 n 回目のヘッドスペースの当該物質の量 $M_{\text{air}}(n)$ および水中の当該物質の量 $M_{\text{water}}(n)$ の間には次式の関係が成り立つ。

$$M_{\text{water}}(n-1) = M_{\text{air}}(n) + M_{\text{water}}(n) \cdots \cdots \text{式(3.7)}$$

式(3.6)および式(3.7)を組み合わせると、式(3.8)が導かれ、 $n-1$ 回目のフラスコ選定操作の際の水中の当該物質の濃度から n 回目のヘッドスペース中の濃度を推計することができる。

$$M_{\text{air}}(n) = M_{\text{water}}(n-1) / (1 + V_{\text{water}}/m V_{\text{air}}) \cdots \cdots \text{式(3.8)}$$

表 3-6 の 39 ℃のヘンリー定数を用いて、 $V_{\text{air}}=100$ mL、 $V_{\text{water}}=200$ mL とし、ヘッドスペース中の当該物質の濃度の初期値 $C_{\text{air}}(1)$ ($=m \cdot C_{\text{water}}(1)$) を 100 とした場合に、ジェオスミンおよび 2-MIB の $C_{\text{air}}(n)$ を計算すると表 3-7 のとおりとなる。ジェオスミン、2-MIB とともに 6 回の測定で約 95 %の濃度となり、11~12 回の測定で約 90 %となるという

結果が得られた。

表 3-7 n 回目の測定の際のヘッドスペース空気中のジェオスミンおよび
2-MIB 濃度の減衰(%) (1 回目の測定の際の濃度を 100 とした場合)

| 測定の回数 | ジェオスミン濃度 | 2-MIB 濃度 |
|-------|----------|----------|
| 1 | 100 | 100 |
| 2 | 98.9 | 99.0 |
| 3 | 97.9 | 98.0 |
| 4 | 96.9 | 97.1 |
| 5 | 95.9 | 96.1 |
| 6 | 94.8 | 95.2 |
| 7 | 93.8 | 94.2 |
| 8 | 92.9 | 93.3 |
| 9 | 91.9 | 92.4 |
| 10 | 90.9 | 91.5 |
| 11 | 89.9 | 90.6 |
| 12 | 89.0 | 89.7 |

また、水道水におけるカルキ臭の原因物質とされるトリクロラミンのヘンリー定数について、Holzwarth ら⁴⁾は、トリクロラミンが最も安定的に水中に存在する pH 1.8 の条件で測定を行い、20 °C で 435.00、40 °C で 1067.00 と報告している。

40 °C の時のヘンリー定数を用いて、上記のジェオスミンおよび 2-MIB と同様の計算を行うと、1 回目のフラスコ選定操作のヘッドスペースの濃度を 100 とした場合に、2 回目では 0.19 となり、非常に低い値となった。

3.5.1.2 実験的検討

(1) 目的

理論的に検討した結果、カビ臭の原因物質であるジェオスミンおよび 2-MIB については、同じ付臭フラスコを繰り返し用いても、数回であれば、測定値に大きな影響は及ぼさないことが判明した。しかしながら、ヘンリー定数が大きいトリクロラミンについては、理論

的検討を行った結果、同じ付臭フラスコを複数回使用することが困難である可能性が示唆された。

このため、実際に、トリクロラミンについて三角フラスコ中の試料のヘッドスペースガスの減衰の程度がどのようになるかを調べるための実験を行った。

(2) トリクロラミンの測定方法

トリクロラミンの測定方法は、DPD/FAS 法⁵⁾によった。

DPD/FAS 法は、遊離残留塩素とジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) が反応して生じた桃赤色が硫酸第一鉄アンモニウムの還元により脱色されることを応用して、残留塩素およびクロラミンを硫酸第一鉄アンモニウムで滴定するものである。

ヨウ化物イオンが存在しない条件下では、測定試料中の遊離塩素は DPD と反応し、速やかに赤色を呈する。続いて、ヨウ化物イオンをごく少量加えると、モノクロラミンのみが触媒的に反応し、再び赤色を呈する。さらに、過剰のヨウ化イオンを加えると、ジクロラミンの反応が引き起こされる。また、ヨウ化物イオン存在下では、トリクロラミンの一部はジクロラミンとともに、残りは遊離塩素とともに反応し呈色する。そこで、DPD を加える前に、ヨウ化物イオンを加えておけば、遊離塩素とともに反応したトリクロラミンの濃度を知ることができる。

(DPD/FAS 法で用いる試薬)

① 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (FAS 試薬)

硫酸第一鉄アンモニウム 6 水塩 $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (WAKO、試料特級) 1.106 g をメスフラスコ 1 L に採り、硫酸(1+3) 1 mL を含む精製水で溶かして全量を 1 L とし、褐色瓶で保存した。本溶液のファクターは、以下の操作により測定した。

FAS 溶液 100 mL を白磁皿に採り、これに硫酸(1+5) 10 mL およびリン酸 (WAKO、試薬特級) 約 5 mL を加え、次に 4-ジフェニルアミンスルホン酸バリウム指示薬 (WAKO、試薬特級) 2 mL を加えた。次いで、二クロム酸カリウム溶液を用いて紫色から紫青色に変わるまで滴定し、ここに要した二クロム酸カリウム溶液の mL 数(a)を求め、次式によって FAS 溶液のファクターを算定した。

$$\text{ファクター } F = a \times 10/100 \quad \cdots \cdots \text{式(3.9)}$$

ここで、二クロム酸カリウム溶液は、標準試薬二クロム酸カリウム (WAKO、試薬特級) 1.383 g をメスフラスコ 1 L に採り、精製水で溶かして全量を 1 L としたものである。

②リン酸緩衝液

リン酸一水素ナトリウム（WAKO、試薬特級）24 g、リン酸二水素カリウム（WAKO、試薬特級）46 g および 1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸（WAKO、試薬特級）0.8 g を精製水で溶かして全量を 1 L とした。

③DPD 溶液

N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩（WAKO、試薬特級）1.5 g を精製水で溶かし、これに CyDTA 溶液 25mL および硫酸(1+3) 8mL を加え、精製水で全量を 1 L とし、褐色瓶で保存した。CyDTA 溶液は、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸 0.8 g を 0.4 w/v%水酸化ナトリウム溶液（WAKO、試薬特級） 45 mL に溶かして全量を 100 mL としたものである。

（滴定操作）

三角フラスコ 300 mL にリン酸緩衝溶液 5 mL および DPD 溶液 5 mL を採って混和し、これに検水 100 mL を加えて混和した後、FAS 溶液を用いて赤色が消えるまで速やかに滴定し、ここに要した FAS 溶液の mL 数(a)を求めた。なお、塩素濃度が 2 mg/L 以上の場合、上記の試薬を加える前に塩化バリウム（2 水塩）溶液を 0.2 g 加えた。

次に、1 g のヨウ化カリウム（WAKO、試薬特級）を 100 mL の精製水に溶かして 10 g/L に調製したヨウ化カリウム溶液を 0.05 mL 加えて混和した後、FAS 溶液を用いて赤色が再び消えるまで速やかに滴定し、ここに要した FAS 溶液の mL 数(b)を求めた。

さらに、本溶液にヨウ化カリウムを 1 g 加えて混和し、2 分間静置した後、FAS 溶液を用いて赤色が再び消えるまで速やかに滴定し、ここに要した FAS 溶液の mL 数(c)を求めた。ジクロラミンの濃度が 1 mg/L 以上の場合は、4 分間静置させた。

一方、上記の 10 g/L ヨウ化カリウム溶液 0.05 mL および検水 100 mL を 300 mL フラスコに採って混和した。次に、別のフラスコにリン酸緩衝液 5 mL を採り、両者を混和させた。これを FAS 溶液を用いて赤色が消えるまで速やかに滴定し、ここに要した FAS 溶液の mL 数(n)を求めた。

遊離塩素および各クロラミン濃度は以下の式で算定した。

$$\text{遊離塩素濃度 (mg/L)} = a \times F \quad \cdots \cdots \text{式(3.10)}$$

$$\text{モノクロラミン濃度 (mg/L)} = (b - a) \times F \quad \cdots \cdots \text{式(3.11)}$$

$$\text{ジクロラミン濃度 (mg/L)} = (c - n) \times F \quad \cdots \cdots \text{式(3.12)}$$

$$\text{トリクロラミン濃度 (mg/L)} = 2 (n - a) \times F \quad \cdots \cdots \text{式(3.13)}$$

(3)実験の方法

調製したトリクロラミン溶液について、3 つの三角フラスコに入れ、フラスコ選定操作の回数を変えて、操作を終えた後の水中のトリクロラミン濃度を測定した。フラスコ選定操作の回数は、0 回、6 回および 12 回とした。それぞれ、操作を終了した後に三角フラスコの水中のトリクロラミン濃度を DPD/FAS 法で分析した。5 回同じ操作を行った。

(4)実験の結果

実験の結果は表 3-8 に示すとおりである。三角フラスコの水中のトリクロラミンの濃度は、フラスコ選定操作 0 回に比べると、5 回の操作の平均で、6 回後では 89 %、12 回後では 60 %であった。

表 3-8 フラスコ選定操作による三角フラスコの水中トリクロラミン濃度の減少

| 実験 | フラスコ選定操作の回数 | | | 操作後の濃度の比率 | |
|----|----------------|----------------|-----------------|------------|-------------|
| | 0 回 (mg/L) | 6 回 (mg/L) | 12 回 (mg/L) | 6 回 (%) | 12 回 (%) |
| 1 | 0.22 | 0.19 | 0.13 | 86.4 | 59.1 |
| 2 | 0.20 | 0.18 | 0.11 | 90.0 | 55.0 |
| 3 | 0.18 | 0.16 | 0.12 | 88.9 | 66.7 |
| 4 | 0.22 | 0.20 | 0.13 | 90.9 | 59.1 |
| 5 | 0.20 | 0.18 | 0.12 | 90.0 | 60.0 |
| 平均 | — | — | — | 89.2 | 60.0 |

(5)考察

理論的検討では、トリクロラミンについて、同じ三角フラスコを繰り返して測定に使用することは困難であることが示唆された。しかしながら、実験的検討では、フラスコ選定操作を 6 回行っても、濃度が 10%程度の減少に止まった。原因としては、①理論的検討では、1 回のフラスコ選定操作でヘッドスペース中の空気に含まれる臭気物質が全て消費されるという仮定が過大であったこと、②文献のヘンリー定数が過大であったこと、③三角フラスコ中のトリクロラミンが気液平衡に達していなかったこと等が考えられる。

以上により、実験の結果からは、濃度 10 %程度減少するのを許容範囲と考えると、ト

リクロラミンについても、6 回程度は同じ付臭フラスコで測定することが可能であると考
えられた。

3.5.2 人工付臭水を用いた実験

3.5.2.1 三点比較法と直接法の比較

(1) 目的

三点比較法を用いる場合と用いない（三点比較を行わず臭気物質のみを入れたフラスコ
をパネルに与えて臭気の有無を判定してもらう（以下、「直接法」という。））場合の測定値
の違い、また、異なる日に再度測定を実施した場合の測定値の再現性を調べるため実験を
行った。

臭気の測定を行う際の試料の希釈倍数については、上水試験方法の臭気強度（TON）の測
定のように 1 倍、2 倍、3 倍といった細かい段階を設定せず、まずは、三点比較法による多
くの測定例のある悪臭防止法の例にならい、3 倍、10 倍、30 倍、100 倍といったいわゆる
3 倍系列の粗い希釈系列をとった。なお、3 倍系列は、ウェーバー・フェヒナー則により、
嗅覚の感覚量は物質量の対数に比例するとして、1 倍と 10 倍の間として 3 倍（ $\log_{10}3 \approx$
0.48）をとったものである。

(2) 方法

無臭味水に臭気物質（トリクロラミン、ジェオスミン）を一定量加えた 2 種類の検体の
臭気強度（TON）を測定した。パネルの人数は 6 人とした。

1 週間後に同一パネルに対して、同一の手順で作成した検体を用いて試験を実施し、測
定値の再現性を調べた。

希釈系列を粗くしたため、各パネルの臭気強度（TON）は、正解した最大希釈倍数と不正
解した最小希釈倍数の幾何平均値を用いた。

（トリクロラミン溶液の調製方法）

塩化アンモニウム（WAKO、試薬特級）3.68 g を精製水を入れたフラスコに採り、精製水
を加えて 1 L とし、アンモニア性窒素濃度を 1000 mg/L に調製した。本溶液 0.6 mg を 0.5
M リン酸緩衝液（pH 7）を入れたフラスコに採り、全量を 100 mL とし 6 mg/L のアンモニ
ア性窒素溶液を調製した。

一方、有効塩素濃度 120g/L の次亜塩素酸ナトリウム溶液（WAKO、試薬特級）を 100 倍に

希釈し、さらに本溶液 0.75 mL をリン酸緩衝液の入ったフラスコに採り、全量を 100 mL とした。

上記のアンモニア性窒素溶液と塩素水を混和し、調製時のアンモニア性窒素が 3 mg/L、遊離塩素濃度が 45 mg/L となるように検水を調製した。検水は冷暗所に静置し、約 3 時間後に DPD/FAS 法を用いてトリクロラミン濃度を測定したところ 0.28 mg/L であった。

(ジェオスミン溶液の調製方法)

0.1 g/L ジェオスミン標準原液 (WAKO、試薬特級) 10 μ L を精製水約 90 mL を入れたメスフラスコに加え、アジ化ナトリウム (WAKO、試薬特級) 0.1 g を加えて混合した後、更に精製水を加えて全量を 100 mL とした。本溶液を 10 倍に薄めたもの (1 μ g/L) を検水とした。

(パネルの嗅覚検査)

パネルに対して、嗅覚が他と大きく異なる者を除くため、嗅覚検査セット (近江オドエア社製) を用いて確認した。嗅覚検査セットのパネル選定用基準臭の成分、基準濃度および臭いの質を表 3-9 に示す。

まず、ニオイ紙 5 枚を一組として、任意の 2 枚の先端約 1 cm まで基準臭液に浸し、残りの 3 枚を同様に無臭の対照液 (流動パラフィン) に浸した。この 5 枚一組のニオイ紙をパネルに渡し、パネルはそこから、臭いの付いていると判断した 2 枚の紙を選んだ。これを 5 種類の基準臭について実施し、全てにおいて正しく回答した者を正常な嗅覚を有する

表 3-9 嗅覚検査セットの基準臭

| 試薬 | | | | 内容量 |
|-----|-------------|-------------------------------|----------|------|
| 基準臭 | 基準濃度 | 成分 | 質 | |
| A | $10^{-4.0}$ | β -phenyl ethyl alcohol | 花のにおい | 5mL |
| B | $10^{-4.5}$ | methyl cyclopentenon | 甘いこげ臭 | |
| C | $10^{-5.0}$ | iso-valeric acid | 汗臭いにおい | |
| D | $10^{-5.5}$ | γ -undecalactone | フルーツのにおい | |
| E | $10^{-6.0}$ | skatole | カビ臭いにおい | |
| 対照液 | | | | 50mL |

者と判断した。

なお、臭いを感じていないにもかかわらず5枚のニオイ紙から基準臭液に浸した2枚のニオイ紙を選ぶ確率は10分の1であり、5種類の基準臭の全てで偶然に正解する確率は10万分の1となる。

(直接法による測定の操作)

希釈倍数は悪臭防止法にもとづく測定方法の例にならい、3倍、10倍、30倍、100倍、300倍、1000倍となるように、三角フラスコの中に試験水を調製した。3倍、30倍および300倍の試料の調製を容易にするため、三角フラスコ中の水の量は150 mLとした。トリクロロミン溶液を入れ、蓋をした三角フラスコを恒温槽に入れ、40℃に保温して、試験を実施した。低希釈倍数（高濃度）から順に、三角フラスコのヘッドスペースの空気の臭いを開栓と同時にパネルに嗅いでもらい、臭気を感じるかどうかの判定を依頼した。パネルが臭気を感じないという判定を行った時点で試験を終了した。

(三点比較法による測定の操作)

試験水の調製は直接法と同様とした。各希釈倍数の試験において、調製した試験水の入ったフラスコ（付臭フラスコ）1個と150 mLの無臭味水のみを入れたフラスコ（無臭フラスコ）2個を一組としてパネルに渡し、パネルは、3個のフラスコの中から検水が注入されていると判定するフラスコ1個を選定した。同一希釈倍数において2回同じ操作を行った。2回のフラスコ選定操作において、2回ともパネルが付臭フラスコを選定した場合は希釈倍数を高くして試験を実施し、パネルが無臭フラスコを選定するか付臭フラスコを選定することが不能となった時点で終了した。

(3) 結果

各パネル（A～F）の直接法と三点比較法の測定結果を表3-10から表3-13に示す。表3-10および表3-11における○はパネルが臭気を感じた最大希釈倍数を表し、×はパネルが臭気を感じなかった最小希釈倍数を表す。表3-12および表3-13の○は当該希釈倍数におけるフラスコ選定操作でパネルが付臭フラスコを選定したことを表し、×はパネルが無臭フラスコを選定したか付臭フラスコを選定することができなかったことを表す。

また、各パネル（A～F）の直接法と三点比較法の臭気強度（TON）の測定値（対数値）の比較を図3-3から図3-6に示す。また、同一パネルに対して1週間の間隔において測定

表 3-10 直接法による臭気強度 (TON) の測定結果 (トリクロラミン)

| パネル | 測定日 | 3 倍 希釈 | 10 倍 希釈 | 30 倍 希釈 | 100 倍 希釈 | 300 倍 希釈 | 1000 倍 希釈 | 臭 気 強 度 (TON) |
|-----|-------|-----------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| A | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | | ○ | × | | 173 |
| B | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| C | 初日 | | | | | ○ | × | 548 |
| | 1 週間後 | | | | ○ | × | | 173 |
| D | 初日 | | | | ○ | × | | 173 |
| | 1 週間後 | | | | ○ | × | | 173 |
| E | 初日 | | ○ | × | | | | 17.3 |
| | 1 週間後 | | ○ | × | | | | 17.3 |
| F | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | | | ○ | × | 548 |

表 3-11 直接法による臭気強度 (TON) の測定結果 (ジェオスミン)

| パネル | 測定日 | 3 倍 希釈 | 10 倍 希釈 | 30 倍 希釈 | 100 倍 希釈 | 300 倍 希釈 | 1000 倍 希釈 | 臭 気 強 度 (TON) |
|-----|-------|-----------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| A | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | | | ○ | × | 548 |
| B | 初日 | × | | | | | | 1.73 |
| | 1 週間後 | ○ | × | | | | | 5.48 |
| C | 初日 | | | | ○ | × | | 173 |
| | 1 週間後 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| D | 初日 | | | | | ○ | × | 548 |
| | 1 週間後 | | | | | ○ | × | 548 |
| E | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| F | 初日 | | | ○ | × | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | | | | | ○ | × | 548 |

表 3-12 三点比較法による臭気強度 (TON) の測定結果 (トリクロラミン)

| パネル | 測定日 | 3 倍 希釈 | 10 倍 希釈 | 30 倍 希釈 | 100 倍 希釈 | 300 倍 希釈 | 1000 倍 希釈 | 臭気強度 (TON) |
|-----|-------|-----------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|
| A | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 54.8 |
| B | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 173 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 54.8 |
| C | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 548 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 548 |
| D | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 173 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 173 |
| E | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 54.8 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 173 |
| F | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | | 17.3 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | | 17.3 |

表 3-13 三点比較法による臭気強度 (TON) の測定結果 (ジェオスミン)

| パネル | 測定日 | 3 倍 希釈 | 10 倍 希釈 | 30 倍 希釈 | 100 倍 希釈 | 300 倍 希釈 | 1000 倍 希釈 | 臭気強度 (TON) |
|-----|-------|-----------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|
| A | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 173 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 54.8 |
| B | 初日 | 〇〇 | × | | | | | 5.48 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | | 17.3 |
| C | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 548 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 548 |
| D | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 173 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 173 |
| E | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 173 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 54.8 |
| F | 初日 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 548 |
| | 1 週間後 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 548 |

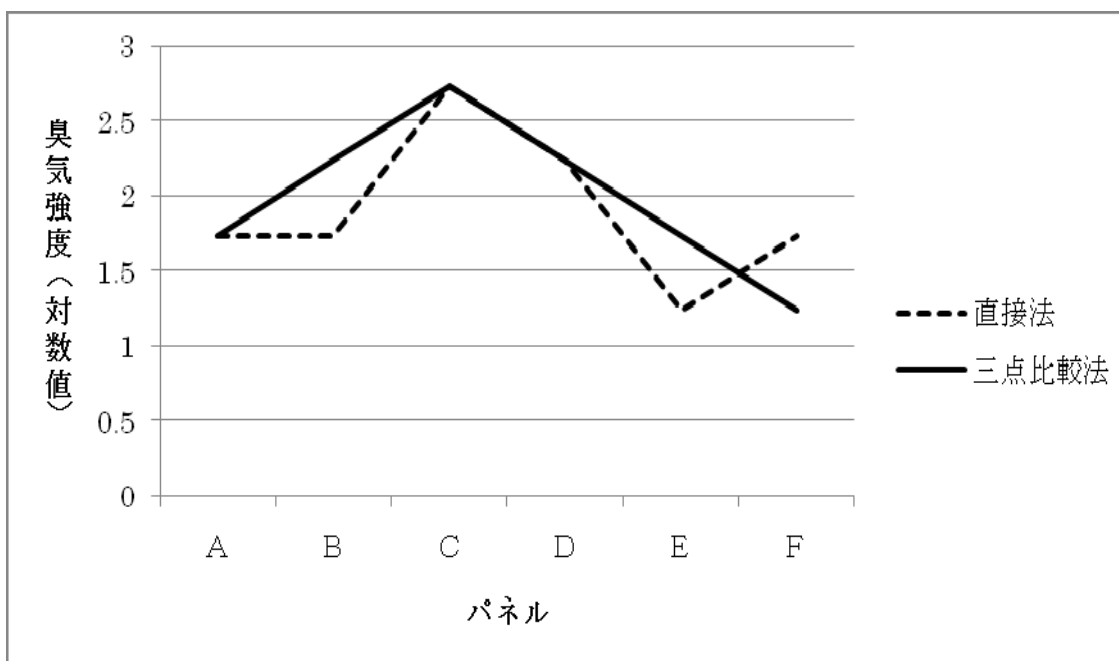


図 3-3 直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) (初日・トリクロラミン)

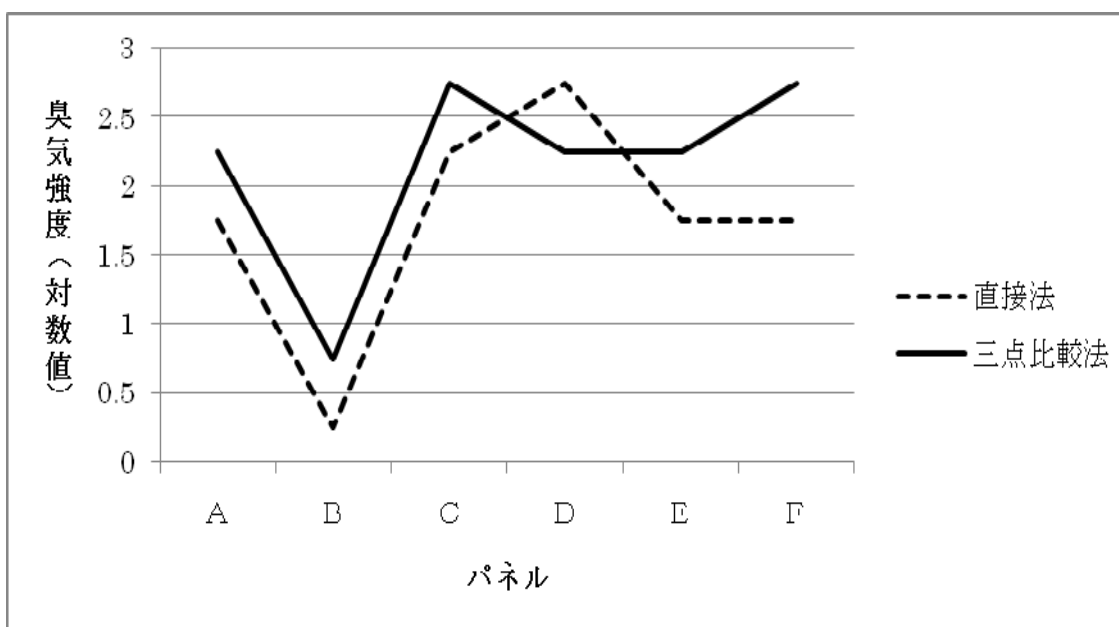


図 3-4 直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) (初日・ジオスミン)

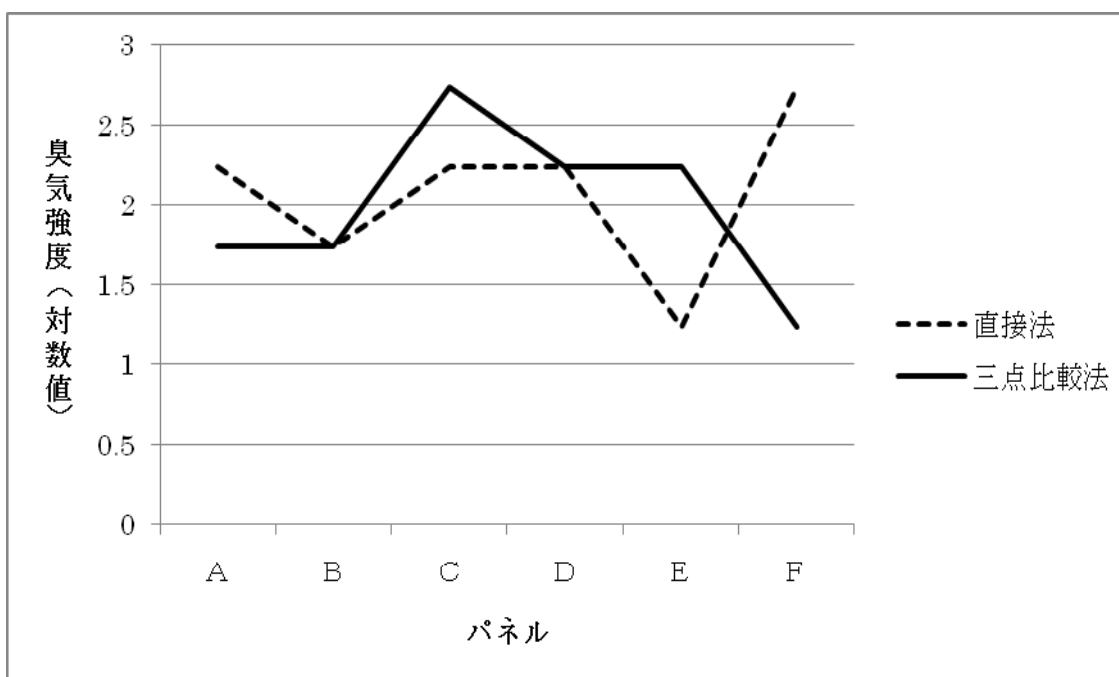


図 3-5 直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) (1 週間後・トリクロラミン)

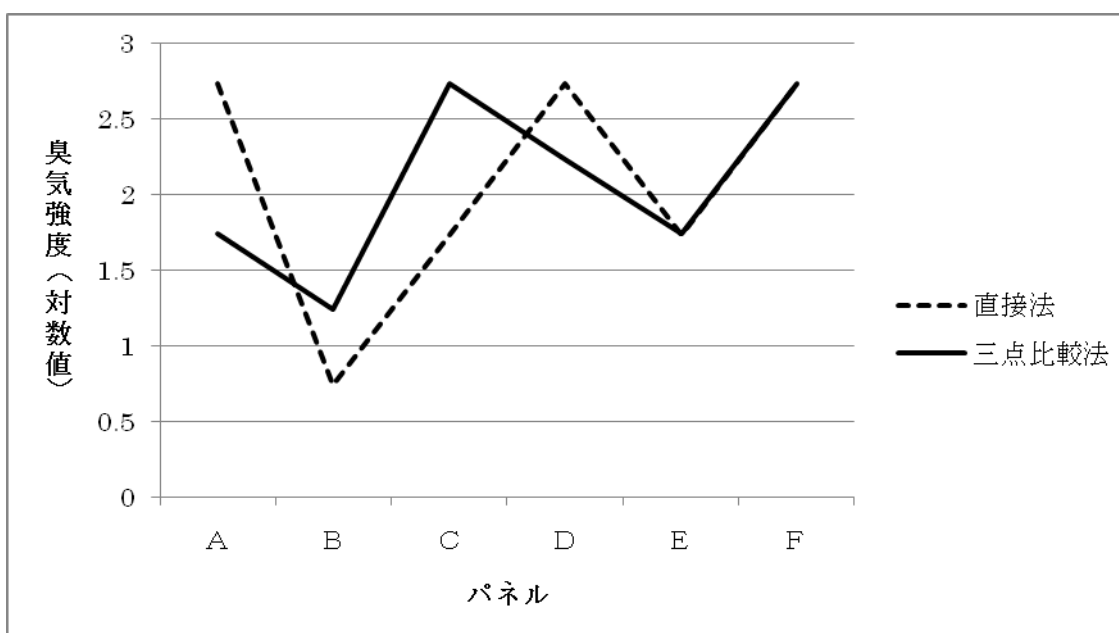


図 3-6 直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) (1 週間後・ジェオスミン)

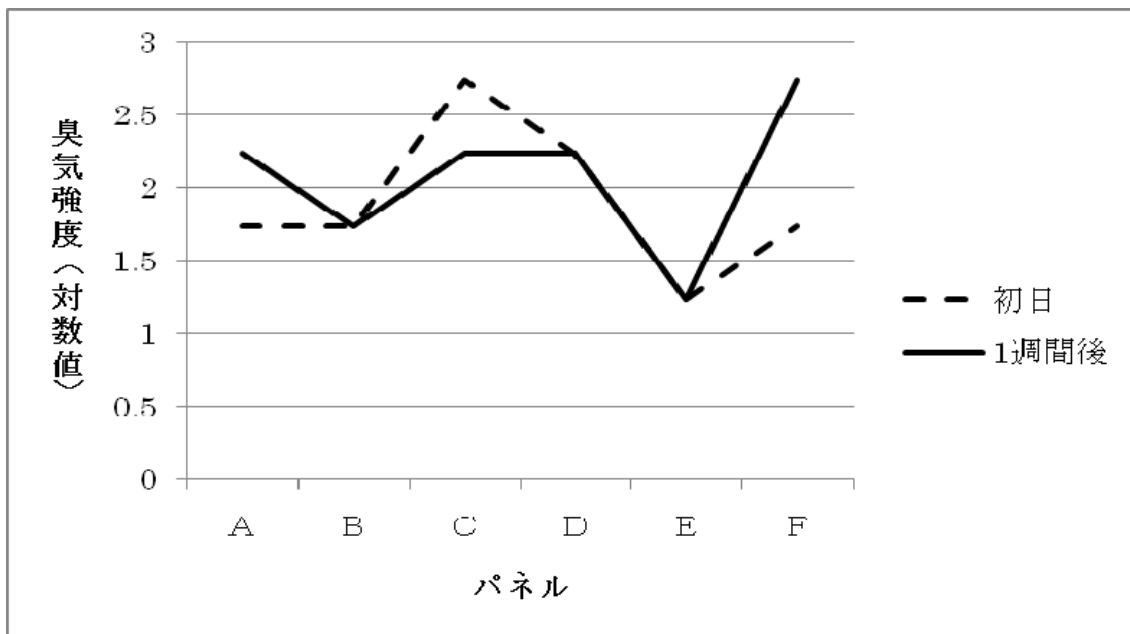


図 3-7 臭気強度 (TON) 測定値の変化(直接法・トリクロラミン)

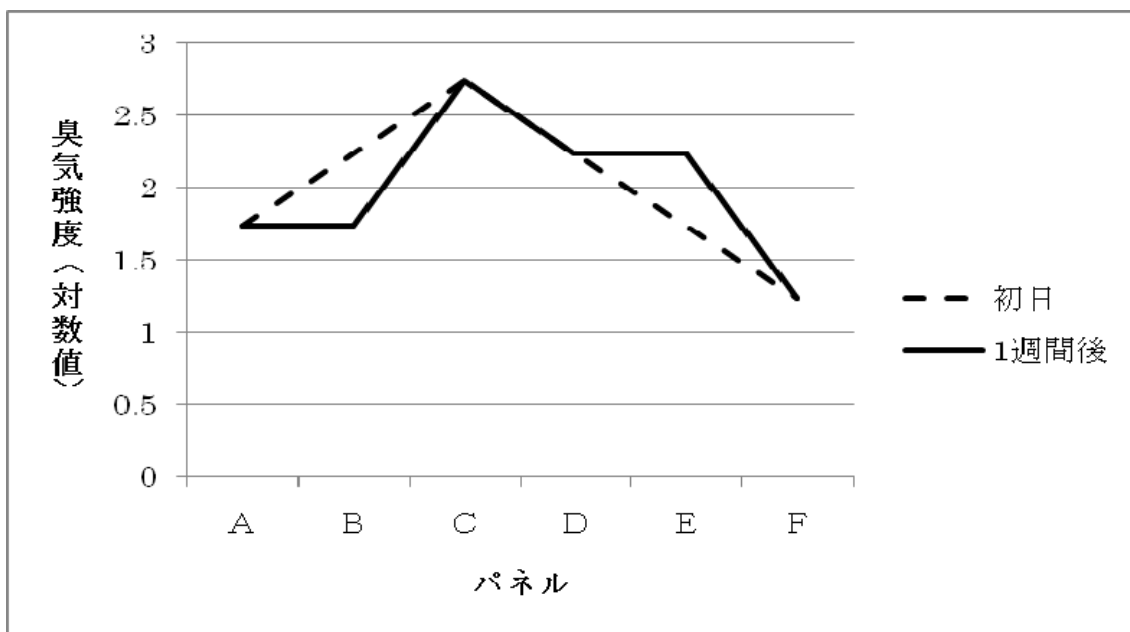


図 3-8 臭気強度 (TON) 測定値の変化 (三点比較法・トリクロラミン)

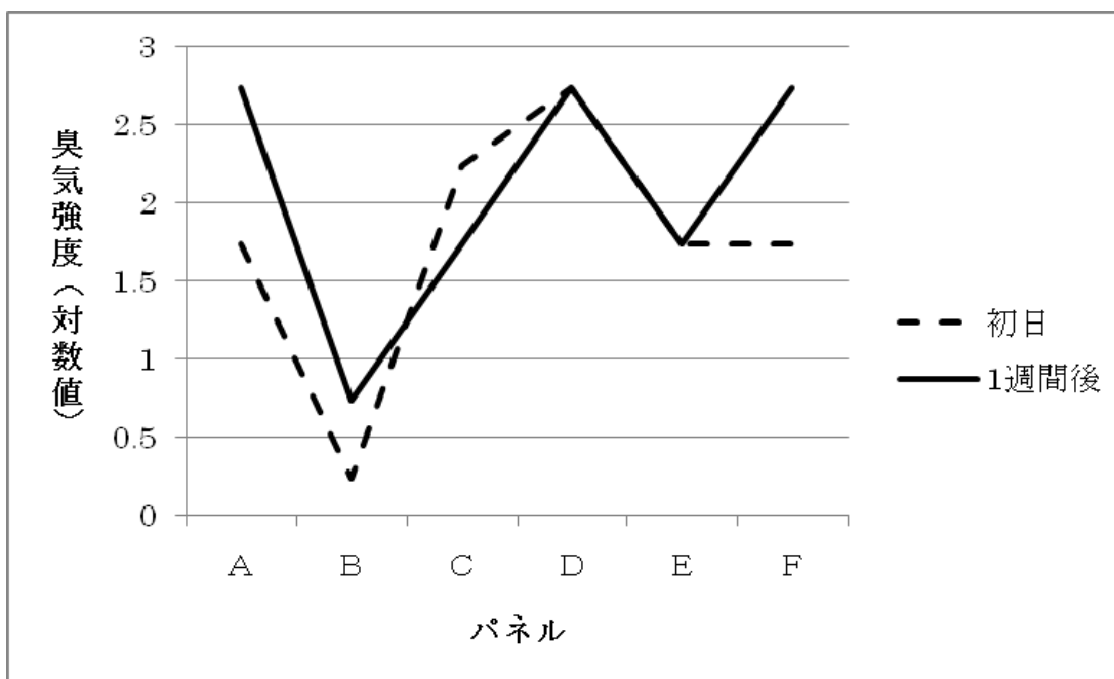


図 3-9 臭気強度 (TON) 測定値の変化 (直接法・ジオスミン)

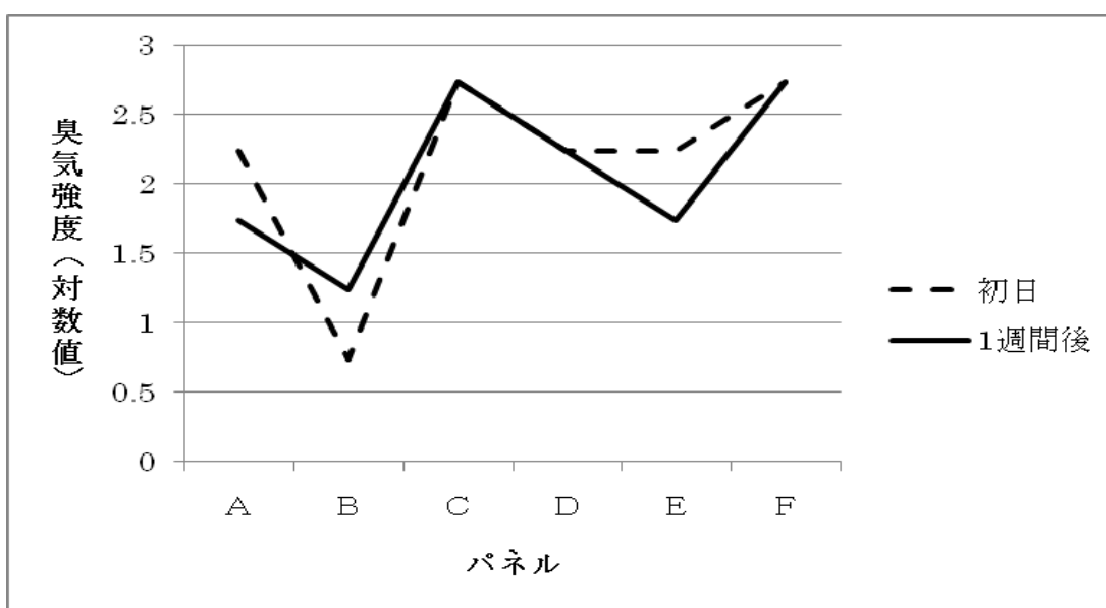


図 3-10 臭気強度 (TON) 測定値の変化 (三点比較法・ジオスミン)

表 3-14 臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差および測定値に差異があった人数

| | 臭 気 強 度 (TON) の対 数 値 (平 均) の 差 | 測定値に差 異があった 人数 | | 臭 気 強 度 (TON) の対 数 値 (平 均) の 差 | 測 定 値 に 差 異 が あ った人数 |
|---------------------------------|---|----------------------|--------------|---|----------------------------|
| 【直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値の差異】 | | | | | |
| 初日・トリクロラシ | 0.08 | 3 人 | 初日・ジエオスミン | 0.42 | 6 人 |
| 1 週間後・トリクロラシ | 0.08 | 4 人 | 1 週間後・ジエオスミン | 0 | 4 人 |
| 【2 回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】 | | | | | |
| 直接法・トリクロラシ | 0.17 | 3 人 (1 人)※ | 三点比較法・トリクロラシ | 0 | 2 人 (0 人)※ |
| 直接法・ジエオスミン | 0.33 | 4 人 (2 人)※ | 三点比較法・ジエオスミン | 0.08 | 3 人 (0 人)※ |

※ 括弧内の人数は、2 回の測定値において臭気強度 (TON) の対数値の差が 1 以上あった者の数

を行った際の初日と 1 週間後の測定値の比較を図 3-7 から図 3-10 に示す。表 3-14 には、臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差および測定値に差異があった人数を整理した。

直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値 (6 人の平均値) の差異をみたところ、統計的には有意ではなかったが、計 4 回 (2 種類の検体・2 日間) の測定の全てにおいて 3 人以上で直接法と三点比較法の結果が異なっており、特に初日のジエオスミンの測定では 6 人全員で異なっていた。2 回の測定 (初日と 1 週間後) における臭気強度 (TON) の測定値の変化をみたところ、統計的には有意ではなかったが、三点比較法では、直接法に比べて臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の変化も小さく、2 回の測定結果において臭気強度 (TON) の対数値の差が 1 以上あった者はいなかった。

(4) 考察

実際に無臭という状態を作り出すことは難しく、直接法はパネルの主観的判断に依存した測定方法であるのに対して、三点比較法は、各測定において「無臭」とされる無臭味水

の臭気との比較で判断を行うため、客観性が確保される。

同じパネルが同じ試料について、直接法と三点比較法を用いて臭気を測定した結果の半数以上が異なったことになったということは、直接法による臭気の測定には限界があると考えられた。また、三点比較法による2回の測定（初日と1週間後）の測定結果の変動が小さかった（トリクロラミンでは結果が一致した。）ことから、三点比較法による測定の再現性は高く、安定的な臭気強度（TON）の測定が可能と考えられた。

なお、統計的な有意差は認められなかったが、パネルの人数が少なかったことが主な理由と考えられた。

3.5.2.2 三点比較法と上水試験方法の比較

(1) 目的

3.5.2.1 に述べた実験結果により、三点比較法により、客観的で再現性のある水道水の臭気強度（TON）の測定が十分可能と考えられたため、3.4において提案した、現行の上水試験方法の臭気強度（TON）の測定方法と同じ細かい希釈系列を用いた三点比較法による臭気強度（TON）の測定と現行の上水試験方法による臭気強度（TON）の測定を同時に行い、優劣を比較した。

(2) 方法

臭気物質としてはトリクロラミンを用いた。パネルの人数は6人とした。2週間の間隔において、同じパネルに対して同じ測定を実施し、測定値の変動を調べた。

検水のトリクロラミン濃度は0.1 mg/Lとした。予備試験では、検水4 mL（50倍希釈、トリクロラミン濃度 0.002 mg/L）の入った三角フラスコの臭気について、パネル6人全員が両日とも感じたため、本試験では、①検水 4.0 mL（50倍希釈）、②検水 2.9 mL（69倍希釈）、③検水 2.0 mL（100倍希釈）、④検水 1.3 mL（154倍希釈）、⑤検水 1.0 mL（200倍希釈）で試験を実施した。

上水試験方法にもとづく臭気強度（TON）の測定では、各パネルは、対照水の臭気を嗅いだ後、検水量の少ない方から操作を行い、臭気を感知する最小検水量を求めた。三点比較法を用いた臭気強度（TON）の測定では、検水量の多い方からフラスコ選定操作を行い、測定を行った。同じ検水量で2回測定を行い、2回とも的中した場合に、その検水量での正解とみなし、その後、1段階検水量の少ない三角フラスコを用いて測定を行い、不正解となった時点で測定を終了した。

表 3-15 上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定結果 (○は、臭気が感じられた最小検水量)

| パネル | 測定日 | 検水 4 mL ・50 倍 | 検水 2.9 mL・69 倍 | 検水 2.0 mL・100 倍 | 検水 1.3 mL・154 倍 | 検水 1.0 mL・200 倍 | 各パネルの臭 気強度 (TON) |
|-----|------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| A | 初日 | | | | ○ | | 154 |
| | 2週間後 | | | ○ | | | 100 |
| B | 初日 | ○ | | | | | 50 |
| | 2週間後 | | | ○ | | | 100 |
| C | 初日 | | | | | ○ | 200 |
| | 2週間後 | | | | | ○ | 200 |
| D | 初日 | | ○ | | | | 69 |
| | 2週間後 | | | | | ○ | 200 |
| E | 初日 | ○ | | | | | 50 |
| | 2週間後 | | | ○ | | | 100 |
| F | 初日 | | | ○ | | | 100 |
| | 2週間後 | | ○ | | | | 69 |

表 3-16 三点比較法による臭気強度 (TON) の測定結果 (○は、臭気が感じられた最小検水量)

| パネル | 測定日 | 検水 4 mL ・50 倍 | 検水 2.9 mL・69 倍 | 検水 2.0 mL・100 倍 | 検水 1.3 mL・154 倍 | 検水 1.0 mL・200 倍 | 各パネルの臭 気強度 (TON) |
|-----|------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| A | 初日 | ○○ | ○○ | ○× | | | 69 |
| | 2週間後 | ○○ | × | | | | 50 |
| B | 初日 | ○○ | ○○ | ○○ | × | | 100 |
| | 2週間後 | ○○ | ○○ | × | | | 69 |
| C | 初日 | ○○ | ○○ | × | | | 69 |
| | 2週間後 | ○○ | × | | | | 50 |
| D | 初日 | ○○ | × | | | | 50 |
| | 2週間後 | ○○ | ○× | | | | 50 |
| E | 初日 | ○○ | × | | | | 50 |
| | 2週間後 | ○○ | × | | | | 50 |
| F | 初日 | ○○ | × | | | | 50 |
| | 2週間後 | ○○ | × | | | | 50 |

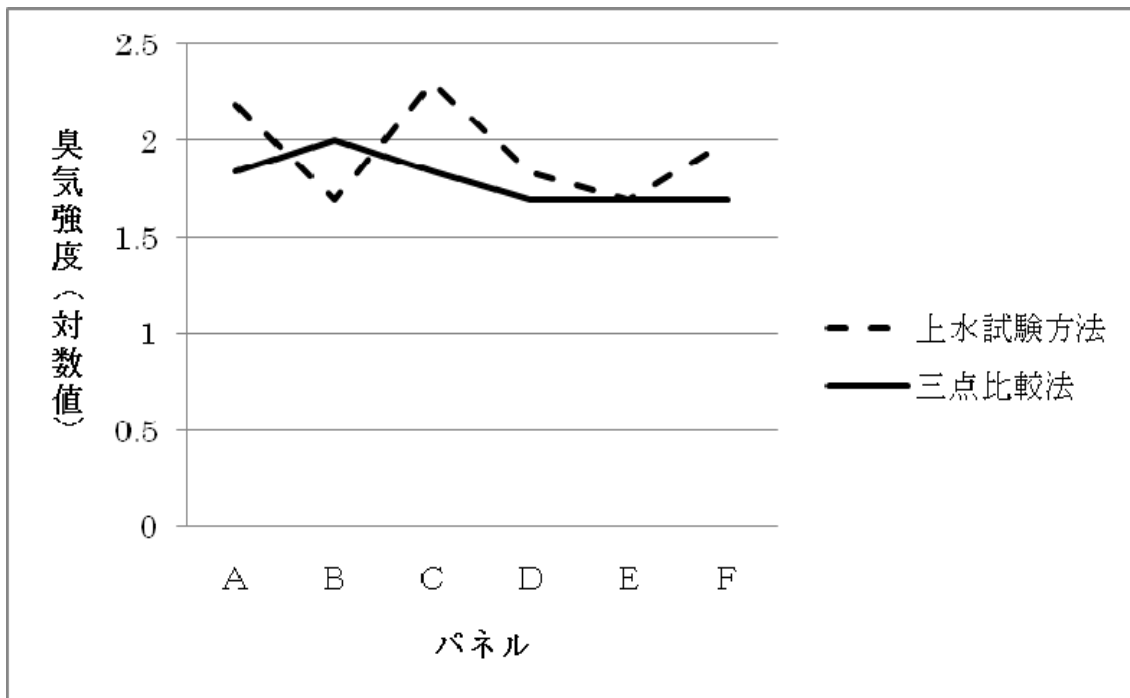


図 3-11 上水試験方法と三点比較法による臭気強度 (TON) (初日・トリクロミン)

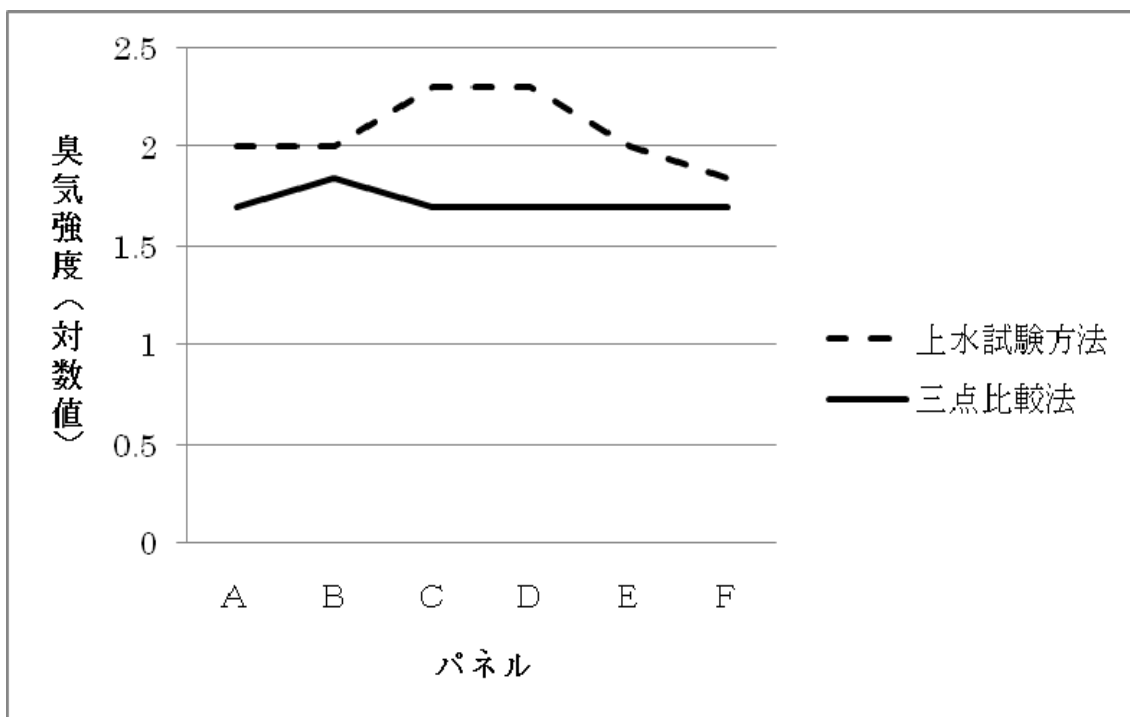


図 3-12 上水試験方法と三点比較法による臭気強度 (TON) (2 週間後・トリクロミン)

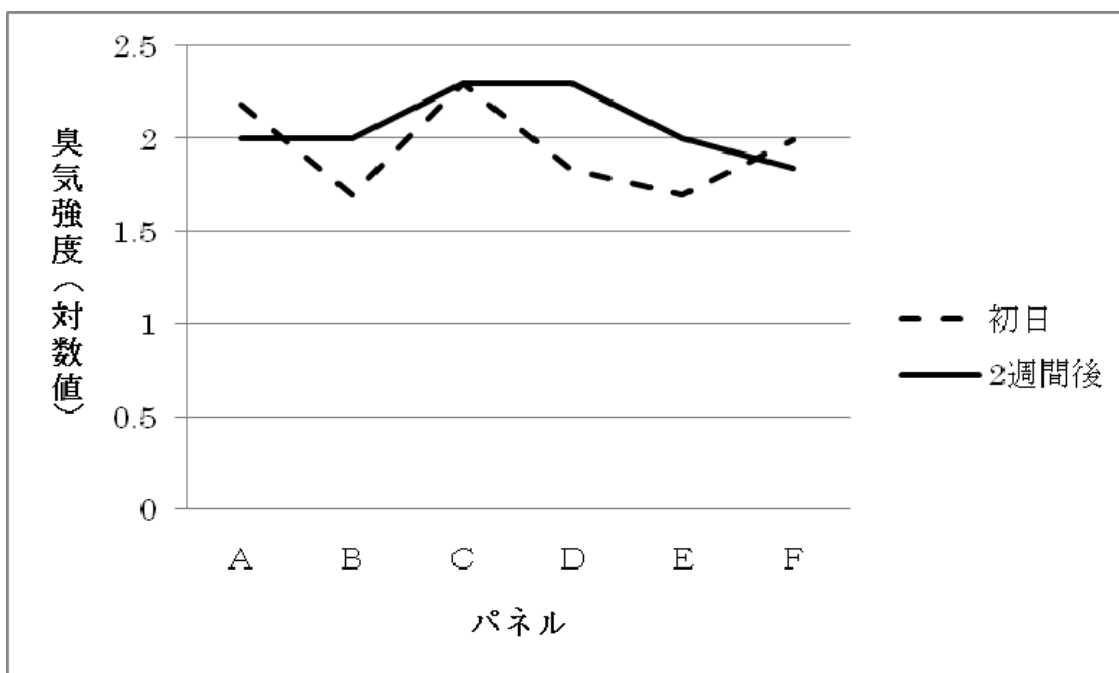


図 3-13 臭気強度 (TON) の測定値の変化 (上水試験方法・トリクロミン)

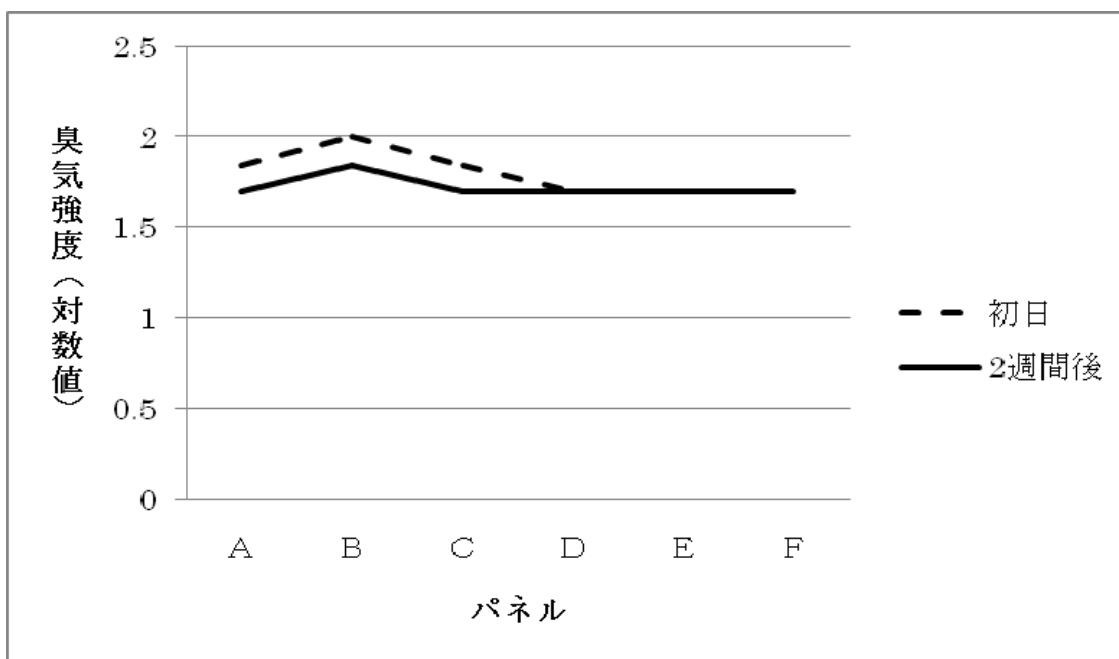


図 3-14 臭気強度 (TON) の測定値の変化 (三点比較法・トリクロミン)

表 3-17 臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差および測定値に差異があった人数

| | 臭気強度 (TON) の対 数値 (平均) の差 | 測定値に差異があっ た人数 |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------|
| 【上水試験方法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値の差異】 | | |
| 初日・トリクロミン | 0.16 | 5 人 |
| 2 週間後・トリクロミン | 0.35* | 6 人 |
| 【2 回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】 | | |
| 上水試験方法・トリクロミン | 0.12 | 5 人 |
| 三点比較法・トリクロミン | 0.07 | 3 人 |

* : 5%有意差有。

(3)結果

各パネル (A～F) の上水試験方法と三点比較法の臭気強度 (TON) の測定結果を表 3-15 および表 3-16 に示す。また、2 つの方法の臭気強度 (TON) の対数値の比較を図 3-11 および図 3-12 に示す。また、同一パネルに対して 2 週間の間隔をおいて測定を行った際の初日と 2 週間後の測定値の比較を図 3-13 および図 3-14 に示す。表 3-17 には、臭気強度 (TON) の対数値 (6 人のパネルの平均値) の差および測定値に差異があったパネルの人数を整理した。

なお、パネル C およびパネル D は、上水試験方法による臭気強度 (TON) において、最初に測定を行った検水 1.0 mL (200 倍希釈) で臭気を感じたと判定したため、200 倍を超える希釈倍数でも臭気を感じる可能性はあるが、ここでは臭気強度を 200 倍とみなした。

上水試験方法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値 (6 人のパネルの平均値) の差異をみたところ、初日で 5 人、2 週間後では 6 人全員において上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定結果と三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定結果が異なっていた。2 週間後の測定では、上水試験方法による臭気強度 (TON) と三点比較法を用いた臭気強度 (TON) には統計的に有意な差があった。

2 回 (初日と 2 週間後) の測定における臭気強度 (TON) の測定値の変化をみたところ、統計的に有意ではなかったが、上水試験方法による方法では、臭気強度 (TON) の対数値 (6 人のパネルの平均値) の変化が 0.12 であったが、三点比較法では、0.07 と小さく、測定値に変動があった人数も、上水試験方法では 5 人であったのが、三点比較法では 3 人であ

り少なかった。

なお、上水試験方法により測定した臭気強度 (TON) は、初日 90、2 週間後 118 であり、三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定では、初日 62、2 週間後 53 であった。検水のトリクロラミン濃度は 0.1 mg/L であるので、トリクロラミンの閾値は、上水試験方法の初日が 0.0011 mg/L、2 週間後が 0.00084 mg/L であり、三点比較法を適用した場合は、初日が 0.0016 mg/L、2 週間後が 0.0019 mg/L であり、鍋田ら⁶⁾の報告 (0.001 mg/L) とほぼ一致していた。

(4) 考察

現行の上水試験方法により臭気強度 (TON) を測定した場合と三点比較法を適用した場合で、1 回目は 6 人中 5 人のパネル、2 回目は全員の測定値が異なったことから、現行の方法では、臭気の有無の判断の客観性に問題があると言わざるを得ない。

測定を行う希釈倍数を現行の上水試験方法と同じように細かくして三点比較法による臭気強度 (TON) を測定しても、再現性の高い結果が得られたこと、また、三点比較法による 2 回の測定 (初日と 1 週間後) の測定結果の変動が小さかったことから、3.4 で提案した、現行の上水試験方法と同じ希釈系列で行う三点比較法を用いた新しい臭気強度 (TON) の測定方法は、再現性が高く、安定的な臭気強度 (TON) の測定が可能と考えられた。

なお、2 週間後の測定において、上水試験方法による臭気強度 (TON) は、三点比較法を用いた臭気強度 (TON) に比べて大きな傾向が見られたが、両日とも同じ濃度の検水を用いており、三点比較法では測定値の変化は小さかったことから、原因としては、無臭味水に何らかの臭気が感じられ、この場合に三点比較をしない現行の上水試験方法では、正確な判断を行うことができなかったことが考えられる。

3.5.3 新しい方法による水道水の臭気強度 (TON) の測定

3.5.3.1 水道水中の臭気強度 (TON) とトリクロラミン等の関係

(1) 目的

水道水中の異臭味は、以前はカビ臭が大きな問題となっていたが、高度浄水施設の導入等により大幅に改善された。しかしながら、カルキ臭の問題は残されており、その原因として考えられているのがトリクロラミンである。このため、大阪市内におけるアンケート調査で、カルキ臭が強く感じると評価した回答者のいる地点とカルキ臭を全く感じないと評価した回答者のいる地点の水道水について、三点比較法を用いて臭気強度 (TON) を測定

し、同時に臭気の原因物質として考えられるトリクロラミン等の濃度を測定し、両者の関係を調べた。

(2) 方法

伊藤ら⁶⁾が平成 17 年に実施したアンケート調査において、①カルキ臭を強く感じると評価した回答者、②カルキ臭を全く感じないと評価した回答者の住所の周辺の公共施設（全て柴島配水系内）から、表 3-18 に示すように、それぞれ 5 地点を選定し、採水し、DPD/FAS 法により、遊離塩素、トリクロラミン等の濃度を測定するとともに、三点比較法（同一希釈倍数で 2 回試験を行い、2 回とも的中で正解）を用いて臭気強度（TON）を測定した。残留塩素を除去せずに測定を行った。採水は平成 19 年 1 月下旬に実施した。採水後 1 日以内に DPD/FAS 法による測定を行うとともに、ほぼ同時に臭気強度（TON）を測定した。臭気強度（TON）がどの程度の数値を示すかを予想することが困難であったため、希釈倍数は 1 倍、10 倍、100 倍、1000 倍の 10 倍系列を用いた。パネルは 3 人とし毎回同じ者を用いた。パネルに対しては基準臭による嗅覚の検査を実施し正常であることを確かめた。希釈系列を粗くしたため、各パネルの臭気強度（TON）は、正解した最大希釈倍数と不正解した最小希釈倍数の幾何平均値を用いた。

表 3-18 採水箇所

| カルキ臭を強く感じると評価された地点 | | | カルキ臭を全く感じないと評価された地点 | | |
|--------------------|----------|-------|---------------------|------------|--------|
| 地点 | 住所 | 採水箇所 | 地点 | 住所 | 採水箇所 |
| a | 大阪市旭区清水 | 清水公民館 | f | 大阪市旭区森小路 | 森小路駅 |
| b | 大阪市北区大淀中 | 浦江公園 | g | 大阪市北区天神橋 | 大阪天満宮駅 |
| c | 大阪市城東区野江 | 蒲生公園 | h | 大阪市鶴見区浜 | 鶴見緑地駅 |
| d | 大阪市鶴見区鶴見 | 今福鶴見駅 | i | 大阪市東淀川区西淡路 | 東淀川駅 |
| e | 大阪市淀川区塚本 | 塚本駅 | j | 大阪市福島区吉野 | 福島図書館 |

(3)結果

10 地点（a～j）の臭気強度（TON）、トリクロラミン等の測定結果を表 3-19 に示す。なお、臭気強度（TON）の測定結果の詳細を表 3-20 に示した。また、カルキ臭を強く感じると評価のあった地点（a～e）とカルキ臭を全く感じないと評価のあった地点（f～j）に分けて、各測定項目の平均値と中央値を表 3-21 に示した。さらに、各地点の遊離塩素濃度およびトリクロラミン濃度を図 3-15 に、各地点の臭気強度（TON）（対数値）を図 3-16 に示した。

カルキ臭を強く感じると評価のあった地点（a～e）とカルキ臭を全く感じないと評価のあった地点（f～j）の各項目の結果について Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ有意差のある項目はなかった（有意水準：5 %）。

10 地点の臭気強度（TON）は、6.8～68 の範囲にあり、幾何平均値は 17 であった。残留塩素を除去しなかったが、水道水の水質管理目標（TON 3 以下）と比較すると、全ての地点で目標値を超える数値を示した。

遊離塩素濃度およびトリクロラミン濃度と臭気強度（TON）（対数値）の相関を図 3-17 および図 3-18 に示した。臭気強度（TON）（対数値）と他の測定項目の相関係数 r を求めたところ、トリクロラミンは 0.76、遊離塩素は 0.71 で、他は負の値であった。

トリクロラミン濃度を臭気強度（TON）で除すると、10 地点の範囲は 0.002～0.016 mg/L となり、平均は 0.008 mg/L であった。3.5.2.2 の実験の結果（0.002 mg/L）や鍋田ら⁷⁾のトリクロラミンの閾値に関する報告（0.001 mg/L）より大きな値を示した。

表 3-19 各地点における臭気強度（TON）等の測定値

| 地点 | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 遊離塩素（mg/L） | 0.36 | 0.26 | 0.35 | 0.31 | 0.15 | 0.27 | 0.29 | 0.26 | 0.07 | 0.10 |
| モノクロラミン（mg/L） | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.06 |
| ジクロラミン（mg/L） | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| トリクロラミン（mg/L） | 0.15 | 0.12 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.10 | 0.13 | 0.09 | 0.10 |
| 臭気強度（TON） （対数値） | 1.5 | 1.2 | 1.8 | 1.2 | 0.83 | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0.83 |
| 臭気強度（TON） | 32 | 15 | 68 | 15 | 6.8 | 32 | 15 | 15 | 15 | 6.8 |

表 3-20 臭気強度 (TON) の測定結果

| 希釈倍数 | | 1 倍 | 10 倍 | 100 倍 | 1000 倍 | 臭気強度 (TON) (対数値) | 平均値 (対数値) |
|------|-------|-----|------|-------|--------|------------------------|--------------|
| 地点 a | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.5 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| 地点 b | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 2.5 | 1.2 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | × | | | 0.5 | |
| 地点 c | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.8 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 2.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| 地点 d | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.2 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| 地点 e | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 0.83 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| 地点 f | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.5 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| 地点 g | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 1.5 | 1.2 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| 地点 h | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.2 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 1.5 | |
| 地点 i | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | 1.2 |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |

| | | | | | | | |
|------|------|----|----|---|--|-----|------|
| | パネルC | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | |
| 地点 j | パネルA | 〇〇 | 〇× | | | 0.5 | 0.83 |
| | パネルB | 〇〇 | 〇〇 | × | | 1.5 | |
| | パネルC | 〇〇 | × | | | 0.5 | |

表 3-21 カルキ臭を強く感じる地点と全く感じない地点の比較

| | カルキ臭を強く感じると評価 された地点 (a～e) | | カルキ臭を全く感じないと評 価された地点 (f～j) | |
|---------------------|------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | 平均値 | 中央値 | 平均値 | 中央値 |
| 遊離塩素 (mg/L) | 0.29 | 0.31 | 0.20 | 0.26 |
| モノクロアミン (mg/L) | 0.054 | 0.050 | 0.054 | 0.060 |
| ジクロアミン (mg/L) | 0.034 | 0.030 | 0.034 | 0.030 |
| トリクロアミン (mg/L) | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| 臭気強度 (TON) (対数値) | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |

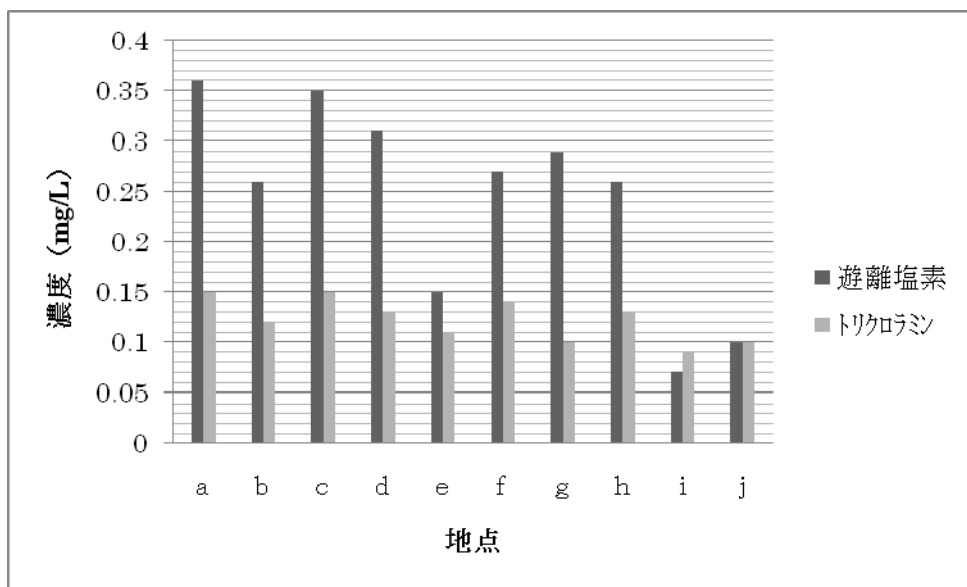


図 3-15 各地点の遊離塩素濃度およびトリクロアミン濃度

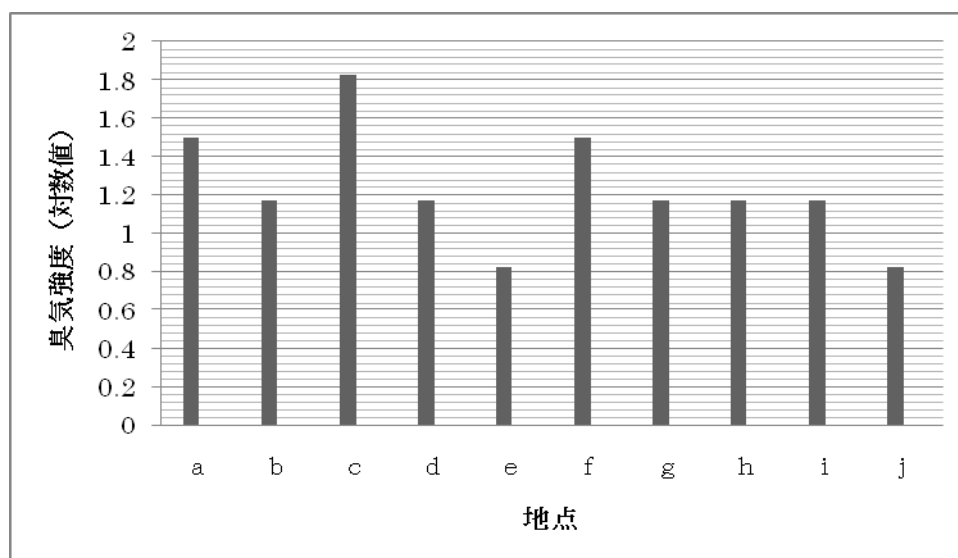


図 3-16 各地点の臭気強度 (TON) (対数値)

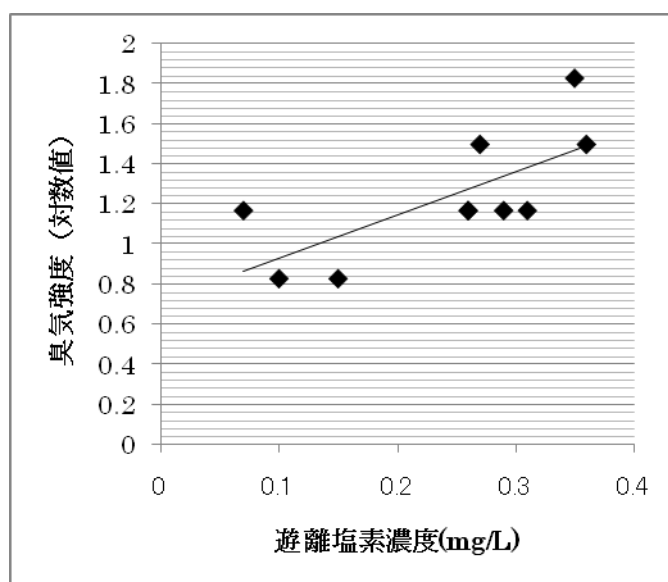


図 3-17 遊離塩素濃度と臭気強度 (TON) の相関

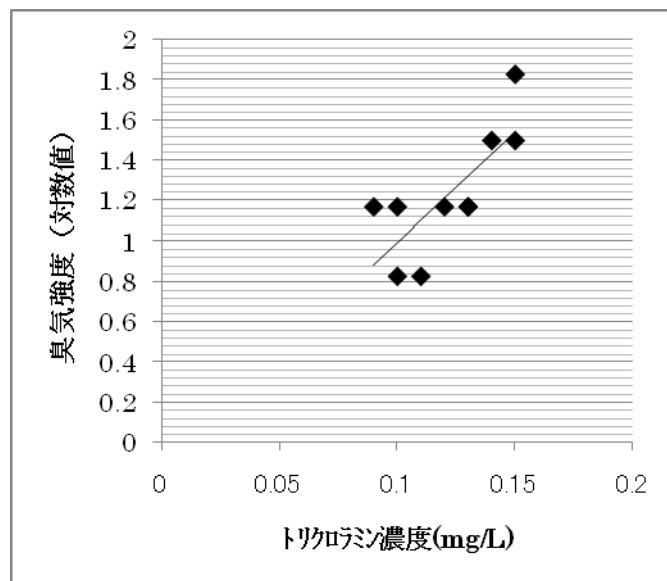


図 3-18 トリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) の相関

(4) 考察

実際の水道水について、残留塩素を除去せずに臭気強度 (TON) を測定したところ、高度浄水が行われているにもかかわらず、10 地点の全てで水道水の水質管理目標を超えていたことは、意外な結果と言える。遊離塩素濃度およびトリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) に高い相関が見られたことから、臭気の原因はこれらの物質である可能性を示唆した。アンケート調査においてカルキ臭を強く感じると評価のあった地点と全く感じないと評価のあった地点で臭気強度 (TON) を含め各項目において有意差が認められなかった理由としては、水質の調査とアンケート調査が同時に実施したものではないこと、嗅覚や水道水に対する満足度の個人差、アンケート回答者の居住する建物の給水設備の構造等の差等が考えられる。

3.5.3.2 本研究で提案した三点比較法を用いた水道水の臭気強度 (TON) の測定

(1) 目的

3.4 で提案した三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法の実用性を検証するため、三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法を用いて、実際の水道水の測定を行った。三点比較法を適用した上で、現行の上水試験方法のように測定を行う希釈倍数系列を細かく設定しても実際に臭気強度 (TON) を測定することが可能かどうかを確認することを主目的とした。また、残留塩素の存在が臭気強度 (TON) に与える影響をみるため、残留

塩素を除去した場合と除去しなかった場合の両方を実施し比較した。さらに、トリクロラミン等を測定し、臭気強度（TON）との関係を調べた。

(2) 方法

3.5.3.1において採水を行った給水栓と同じ地区の大阪市内の給水栓（表 3-22）から採水し、遊離塩素、トリクロラミン等の濃度を測定するとともに、三点比較法（同一希釈倍数で2回試験を行い、2回とも的中で正解）を用いて臭気強度（TON）を測定した。

パネルは3人とした。6人に対して嗅覚検査を実施し、用いたパネルの嗅覚が正常であることを確認した。A～Fの6人の中から、3人を選定し、本研究で提案した方法のとおり、現行の上水試験方法のように予備試験から試験を実施した。検水 200 mL、40 mL、10 mL、4 mL をそれぞれ三角フラスコに採り、無臭味水を加えて各 200 mL とし、別に、対照水として無臭味水 200 mL を入れた三角フラスコを用意し、温度が約 45 °C の水槽に入れ、各パネルが臭気を感じる最小検水量のフラスコを選定した。

次に、三点比較法を用いて本試験を実施した。予備試験において最小検水量が 200 mL となった場合は、検水量（希釈倍数）は、200 mL (1 倍)、100 mL (2 倍)、67 mL (3 倍)、50 mL (4 倍)、40 mL (5 倍) で実施した。予備試験での最小検水量が 40 mL の場合は、40 mL (5 倍)、28.5 mL (7 倍)、20 mL (10 倍)、13.3 mL (15 倍)、10 mL (20 倍) で本試験を実施した。予備試験での最小検水量が 10 mL の場合は、10 mL (20 倍)、8 mL (25 倍)、6.7 mL (30 倍)、5 mL (40 倍)、4 mL (50 倍) で、最小検水量が 4 mL の場合は、4 mL (50 倍)、2.9 mL (69 倍)、2 mL (100 倍)、1.3 mL (154 倍)、1 mL (200 倍) で本試験を実施した。

三点比較法による本試験は、濃度の濃いものから実施し、各希釈倍数で2回フラスコ選定操作を行い、2回ともの中としてその希釈倍数で正解したとみなし、次の希釈倍数の試験に進んだ。各パネルが不正解となった時点で試験は終了した。

残留塩素を除去した検水と消去しない検水の両方について試験を行った。残留塩素の除去は 1000 mL の検水に対して 5 % のチオ硫酸ナトリウム溶液を 2 mL 添加することにより行った。

遊離塩素、トリクロラミン等の濃度については、DPD/FAS 法により、臭気強度（TON）の測定の直前に測定した。

表 3-22 採水箇所

| 地点 | 住所 | 採水箇所 | 採水日 | 測定日 |
|--------------------|------------|--------|----------------|----------------|
| 塩素臭を強く感じると評価された地点 | | | | |
| a | 大阪市旭区清水 | 店舗 | 19 年 10 月 9 日 | 19 年 10 月 10 日 |
| b | 大阪市北区大淀中 | 浦江公園 | 19 年 10 月 9 日 | 19 年 10 月 10 日 |
| c | 大阪市城東区野江 | 蒲生公園 | 19 年 10 月 9 日 | 19 年 10 月 11 日 |
| d | 大阪市鶴見区鶴見 | 今福鶴見駅 | 19 年 10 月 15 日 | 19 年 10 月 16 日 |
| e | 大阪市淀川区塚本 | 塚本駅 | 19 年 10 月 16 日 | 19 年 10 月 17 日 |
| 塩素臭を全く感じないと評価された地点 | | | | |
| f | 大阪市旭区森小路 | 森小路駅 | 19 年 10 月 21 日 | 19 年 10 月 22 日 |
| g | 大阪市北区天神橋 | 大阪天満宮駅 | 19 年 10 月 28 日 | 19 年 10 月 29 日 |
| h | 大阪市鶴見区浜 | 鶴見緑地駅 | 19 年 11 月 4 日 | 19 年 11 月 5 日 |
| i | 大阪市東淀川区西淡路 | 東淀川駅 | 19 年 11 月 8 日 | 19 年 11 月 12 日 |
| j | 大阪市福島区吉野 | 店舗 | 19 年 11 月 8 日 | 19 年 11 月 12 日 |

(3)結果

10 地点（a～j）の臭気強度（TON）、トリクロラミン等の測定結果を表 3-23 に示す。臭気強度（TON）の本試験の測定結果の詳細については、残留塩素を除去した場合を表 3-24、除去しなかった場合を表 3-25 に示した。なお、残留塩素を除去した場合の遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミンおよびトリクロラミンは検出下限（0.01 mg/L）未満であった。

残留塩素を除去した検水の臭気強度（TON）は、1.3 から 5.0 の範囲であり、水道水の水質管理目標値である 3 を超過したのは 1 地点であり、10 地点の臭気強度（TON）の算術平均値は 2.3、幾何平均値は 2.1 であった。

また、残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度（TON）は、8 地点で目標値の 3 を超過しており、2.5 から 88 の範囲であった。10 地点の臭気強度（TON）の算術平均値は 19 であり、幾何平均値は 10 であった。地点 i および地点 j については、採水から測定まで 4 日間経過しており、残留塩素が消費された可能性があることから、この 2 地点のデータを除くと、臭気強度（TON）は、8 地点全てで目標値の 3 を超過しており、3.6 から 88 の範囲であった。8 地点の臭気強度（TON）の算術平均値は 23 であり、幾何平均値は 14 であった。

カルキ臭を強く感じると評価された地点（a～e）とカルキ臭を全く感じないと評価さ

れた地点（f～j）に分けて、各測定項目の平均値と中央値を表 3-26 に示した。地点 i および地点 j の測定値を除いた値も併記した。カルキ臭を強く感じると評価された地点（a～e）とカルキ臭を全く感じないと評価された地点（f～j）または地点（f～h）の各項目の結果について Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、地点 i および j を除かないトリクロラミン濃度に関しては有意な差（カルキ臭を全く感じないと評価された地点の方が濃度が高い。）がみられたが、その他は有意差のある項目はなかった（有意水準：5 %）。

各地点の遊離塩素濃度およびトリクロラミン濃度を図 3-19 に、各地点の残留塩素を除去しない場合と除去した場合の臭気強度（TON）を図 3-20 に示した。残留塩素を除去しない検水の臭気強度（TON）と除去した検水の臭気強度（TON）について、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ有意な差があった（有意水準：1 %）。

遊離塩素濃度およびトリクロラミン濃度と臭気強度（TON）（対数値）の相関を図 3-21 および図 3-22 に示した。遊離塩素濃度については負の相関を示した。なお、地点 i および j は除外して表示した。相関係数 r は、遊離塩素は 0.03 であり、トリクロラミンは 0.16 であった。

測定されたトリクロラミン濃度について、残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度（TON）で除したところ、10 地点で 0.002 mg/L から 0.055 mg/L の範囲にあり、算術平均値は 0.019 mg/L、幾何平均値は 0.012 mg/L であり、3.5.2.2 の実験の結果（0.002 mg/L）や鍋田ら⁷⁾のトリクロラミンの閾値に関する報告（0.001 mg/L）より 1 桁程度大きな値を示した。

表 3-23 各地点における臭気強度 (TON) 等の測定値

| 地点 | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 遊離塩素 (mg/L) | 0.31 | 0.15 | 0.32 | 0.28 | 0.31 | 0.19 | 0.29 | 0.21 | 0.06 | 0.13 |
| モノクロアミン (mg/L) | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| ジクロアミン (mg/L) | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.05 |
| トリクロアミン (mg/L) | 0.17 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.15 | 0.16 | 0.18 | 0.15 | 0.23 | 0.22 |
| 臭気強度 (TON) (残留塩素除去) | 2.3 | 2.5 | 1.4 | 2.6 | 5.0 | 1.6 | 1.3 | 1.8 | 1.4 | 3.0 |
| 対数値 | 0.36 | 0.40 | 0.16 | 0.42 | 0.70 | 0.20 | 0.10 | 0.26 | 0.16 | 0.48 |
| 臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) | 8.9 | 33 | 13 | 13 | 8.9 | 13 | 88 | 3.6 | 2.5 | 2.7 |
| 対数値 | 0.95 | 1.5 | 1.1 | 1.1 | 0.95 | 1.1 | 1.9 | 0.56 | 0.40 | 0.43 |

表 3-24 臭気強度 (TON) の測定結果 (残留塩素を除去した場合)

| 検水量 (希釈倍数) | | 200 ml (1 倍) | 100 ml (2 倍) | 67 ml (3 倍) | 50 ml (4 倍) | 40 ml (5 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
|---------------|-------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| 地点 a | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | 2.3 (0.36) |
| | パネル B | 〇〇 | 〇× | | | | 1 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 4 | |
| 地点 b | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 2 | 2.5 (0.40) |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| | パネル D | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 4 | |
| 地点 c | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 3 | 1.4 (0.16) |
| | パネル B | 〇〇 | × | | | | 1 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇× | | | | 1 | |
| 地点 d | パネル A | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | 2.6 (0.42) |
| | パネル B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | |
| | パネル C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 3 | |

| 検水量 (希釈倍数) | | 40 ml (5 倍) | 28.5 mL (7 倍) | 20 mL (10 倍) | 13.3 mL (15 倍) | 10 mL (20 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
|---------------|--------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| 地点 e | ハ° 祢 A | 〇〇 | × | | | | 5 | 5.0 (0.70) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇× | | | | 5 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | × | | | | 5 | |
| 検水量 (希釈倍数) | | 200 ml (1 倍) | 100 mL (2 倍) | 67 mL (3 倍) | 50 mL (4 倍) | 40 mL (5 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
| 地点 f | ハ° 祢 A | 〇〇 | × | | | | 1 | 1.6 (0.20) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| | ハ° 祢 D | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| 地点 g | ハ° 祢 A | 〇〇 | × | | | | 1 | 1.3 (0.10) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| | ハ° 祢 D | 〇〇 | × | | | | 1 | |
| 地点 h | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | 1.8 (0.26) |
| | ハ° 祢 E | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| | ハ° 祢 F | 〇〇 | 〇× | | | | 1 | |
| 地点 i | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | 1.4 (0.16) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | × | | | | 1 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | × | | | | 1 | |
| 地点 j | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | 3.0 (0.48) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 3 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | |

表 3-25 臭気強度 (TON) の測定結果 (残留塩素を除去しなかった場合)

| 検水量 (希釈倍数) | | 40 mL (5 倍) | 28.5 mL (7 倍) | 20 mL (10 倍) | 13.3 mL (15 倍) | 10 mL (20 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
|---------------|--------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| 地点 a | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 10 | 8.9 (0.95) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 10 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 7 | |

| 検水量 (希釈倍数) | | 10 mL (20 倍) | 8 mL (25 倍) | 6.7 mL (30 倍) | 5 mL (40 倍) | 4 mL (50 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
|---------------|--------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| 地点 b | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 30 | 33 (1.5) |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 30 | |
| | ハ° 祢 D | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 40 | |
| 検水量 (希釈倍数) | | 40 mL (5 倍) | 28.5 mL (7 倍) | 20 mL (10 倍) | 13.3 mL (15 倍) | 10 mL (20 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
| 地点 c | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 10 | 13 (1.1) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 15 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 15 | |
| 地点 d | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 15 | 13 (1.1) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 10 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 15 | |
| 地点 e | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 10 | 8.9 (0.95) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 10 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 7 | |
| 地点 f | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 15 | 13 (1.1) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 10 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 15 | |
| 検水量 (希釈倍数) | | 4 mL (50 倍) | 2.9 mL (69 倍) | 2 mL (100 倍) | 1.3 mL (154 倍) | 1mL (200 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
| 地点 g | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 69 | 88 (1.9) |
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | 100 | |
| | ハ° 祢 D | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 100 | |
| 検水量 (希釈倍数) | | 200 ml (1 倍) | 100 mL (2 倍) | 67 mL (3 倍) | 50 mL (4 倍) | 40 mL (5 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
| 地点 h | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 4 | 3.6 (0.56) |
| | ハ° 祢 E | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | | 3 | |
| | ハ° 祢 F | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | 4 | |
| 地点 i | ハ° 祢 A | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | 2.5 |

| | | | | | | | | |
|---------------|--------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | 〇〇 | × | 4 | (0.40) |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | 〇× | | | 2 | |
| 検水量 (希釈倍数) | | 40 mL (5 倍) | 28.5 mL (7 倍) | 20 mL (10 倍) | 13.3 mL (15 倍) | 10 mL (20 倍) | 臭気強度 (TON) | 平均値 (対数値) |
| 地点 j | ハ° 祢 A | 〇〇 | × | | | | 5 | 2.7 (0.43) |
| 検水量 (希釈倍数) | | 200 ml (1 倍) | 100 mL (2 倍) | 67 mL (3 倍) | 50 mL (4 倍) | 40 mL (5 倍) | 臭気強度 (TON) | |
| 地点 j | ハ° 祢 B | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |
| | ハ° 祢 C | 〇〇 | 〇〇 | × | | | 2 | |

表 3-26 カルキ臭を強く感じる地点と全く感じない地点の比較

| | カルキ臭を強く感じると評価 された地点 (a ~ e) | | カルキ臭を全く感じないと評 価された地点 (f ~ j) | |
|--------------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------|---------------|
| | 平均値 | 中央値 | 平均値 | 中央値 |
| 遊離塩素 (mg/L) | 0.27 | 0.31 | 0.18 (0.23) | 0.19 (0.21) |
| モノクロミン (mg/L) | 0.034 | 0.030 | 0.026 (0.033) | 0.030 (0.030) |
| ジクロミン (mg/L) | 0.018 | 0.020 | 0.030 (0.023) | 0.030 (0.020) |
| トリクロミン (mg/L) * | 0.14 | 0.13 | 0.19 (0.16) | 0.18 (0.16) |
| 臭気強度 (TON) (対数 値) (残留塩素を除去せ ず) | 1.1 | 1.1 | 0.89 (1.2) | 0.56 (1.1) |

() 内は、地点 i および地点 j の測定値を除いた値

* : 5 % 有意差有 (ただし、地点 i、j を除かない場合)。

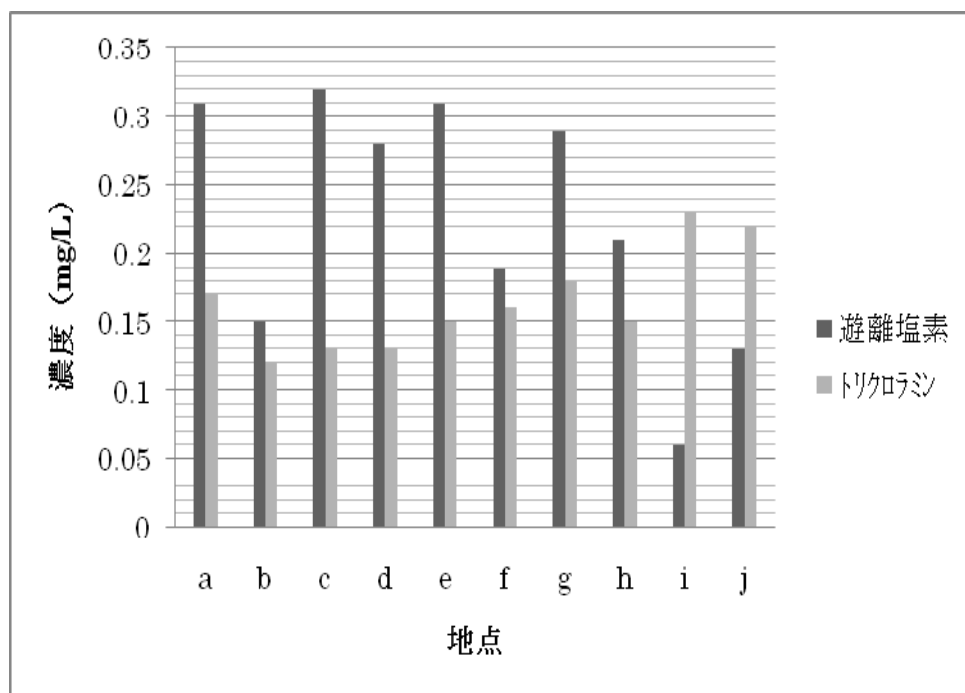
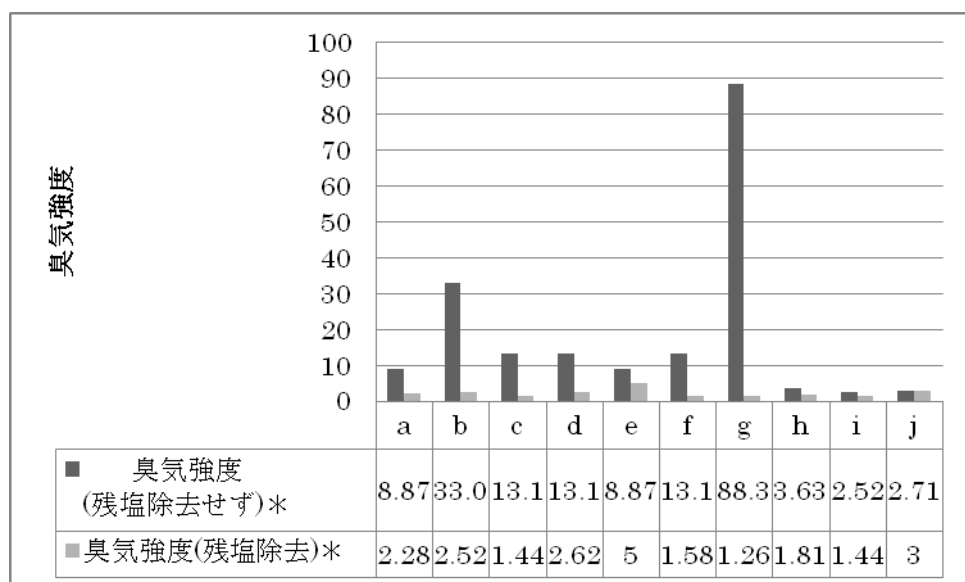


図 3-19 各地点の遊離塩素濃度およびトリクロロミン濃度



*: 1 %有意差有。

図 3-20 各地点における残留塩素の有無による臭気強度 (TON) の差異

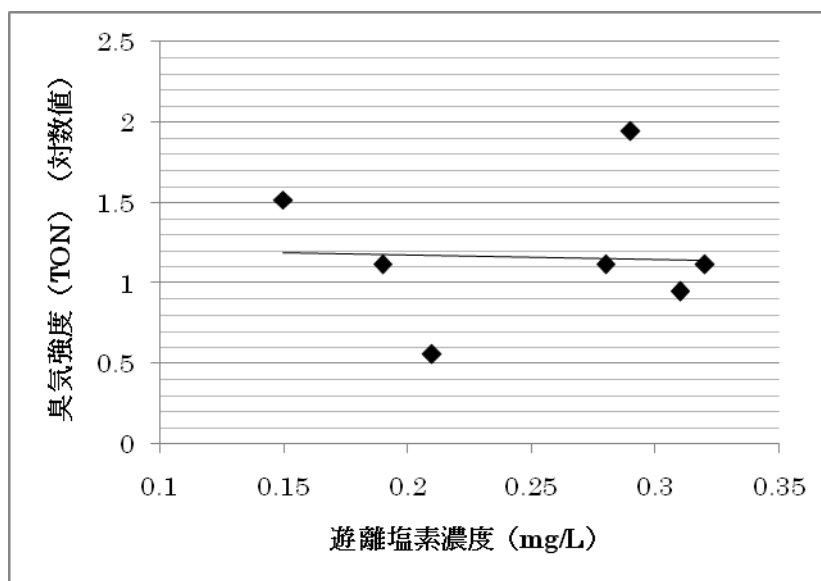


図 3-21 遊離塩素濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

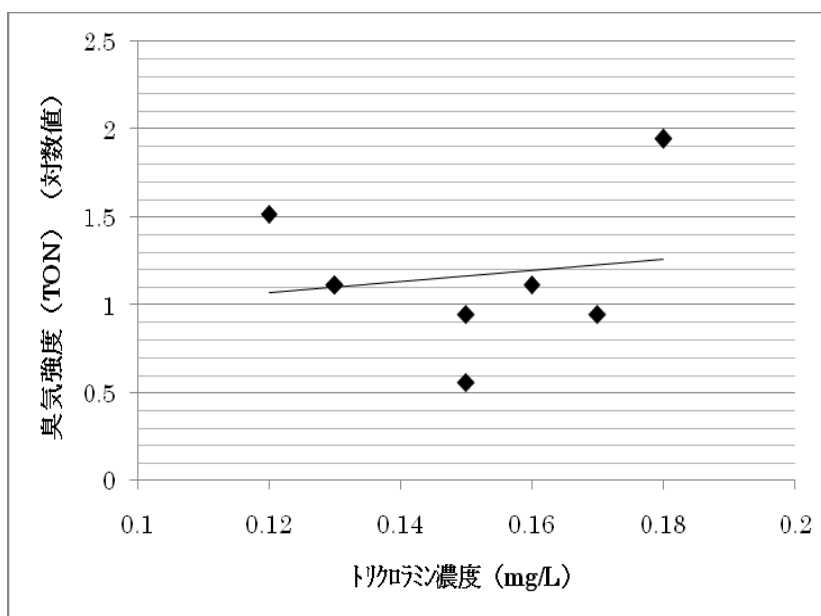


図 3-22 トリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

(4) 考察

三点比較法を適用した臭気強度 (TON) 測定方法により実際に水道水の測定を行った結果、特異な値が出現することもなく、自然な測定値が得られたと考えられる。

残留塩素を除去する場合と除去しない場合で臭気強度 (TON) が大きく変化することが判明し、残留塩素を除去した場合はほとんどの地点で目標値を達成した。しかしながら、残留塩素を除去しない場合は、逆に、ほとんどの地点で目標値を達することがなく、最大では臭気強度 (TON) が 88 にまで達しており、需要者にとっては、満足することができないことが理解できる結果となった。

なお、採水して 4 日後に残留塩素等の測定を行った検水では、残留塩素が 0.1mg/L 未満となっている場合があり、残留塩素が消費されている可能性があった。このため、臭気強度の測定に当たっては、可能な限り速やかに実施すべきものと考えられた。

カルキ臭を強く感じると評価のあった地点とカルキ臭を全く感じないと評価のあった地点では、客観的指標には差異がなく、嗅覚や水道水に対する満足度の個人差等によるところが大きかったと考えられるが、前述のように実際に供給されている残留塩素が含まれる水道水については臭気強度 (TON) が大きな値を示したことを水道関係者は注視すべきである。

臭気の原因については、残留塩素が関係していると考えられるが、トリクロラミン濃度とは明確な関係がみられなかった。トリクロラミン濃度を臭気強度 (TON) で除した値がトリクロラミンの閾値濃度に関する報告値より 1 桁程度大きな値を示したことから、臭気強度の測定過程で消失したことも考えられた。また、森實ら⁸⁾は、アミノ酸と塩素が反応することにより臭気が発生することを報告しており、和田ら⁹⁾は、平成 19 年に行った調査において、アンモニア性窒素の検出されていない期間でも水道水の臭気強度 (TON) が 100 以上になることがあり、アンモニア性窒素と塩素の反応生成物が大阪市の水道水の臭気強度 (TON) に寄与する割合は小さく、その他に塩素と反応して臭気を発現される物質が多く存在していることを報告しており、そのようなトリクロラミン以外の物質の臭気が原因となったことも考えられた。

3.6 結語

水道水の臭気強度 (TON) の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して偶然の正解に関する確率論的考察、嗅覚の個人差に関する考察を行い、新しい臭気強度 (TON) の測定方法を提案し、人工付臭水を用いた実験、実際の水道水の測定等によりその検証を行った。その結果得られた主要な知見を以下に記す。

- (1) 三点比較法により臭気強度 (TON) を測定する場合、偶然の正解により測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布 (パスカル分布) を示すことが判明した。偶然の正解による測定値のずれの大きさは無視できるものではなく、各パネルの平均に標準偏差を加えた数値を 0.5 未満とするためには、各希釈倍数の測定において 1 回の的中を正解とみなす方法では無理であり、2 回以上の的中を正解とみなしパネルの人数を 2 人以上とすることが必要であることがわかった。
- (2) 嗅覚の正常者と異常者を判定するために開発された嗅覚の基準臭に関する研究結果を精査したところ、基準臭を用いた検査により、正常者と異常者は明確に判別できることが認識することができた。水道水の臭気強度 (TON) の測定において測定値の安定性を図るためには、嗅覚の異常者を除いた上で、一定のパネルによる測定することが現実的と考えられた。
- (3) 人工的にトリクロラミン、ジェオスミンで付臭した検体について、試料の希釈を 3 倍系列にして、1 週間の間隔において同一パネルで三点比較法を用いた場合と用いない場合 (直接法) で差をみたところ、直接法に比べ、三点比較法では、臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の変化も小さく、測定値に大きな変動があった人数も少なく、三点比較法の優位性を示した。また、人工的にトリクロラミンで付臭した検体について、試料の希釈を上水試験方法と同様に 1 倍、2 倍、3 倍と細かい希釈系列で、三点比較法を適用した方法と現行の上水試験方法による方法で測定したところ、三点比較法による方法が再現性等において優れていることが明らかとなった。
- (4) 実際の水道水を 10 地点で採取して、残留塩素を除去した場合と除去しない場合の両方について臭気強度 (TON) を測定したところ、残留塩素を除去した場合の臭気強度 (TON) で水道水の水質管理目標である 3 を超過したのは 1 箇所のみであった。残留塩素を除去しなかった場合の臭気強度 (TON) の最大値は 88 にも達しており、実際に供給されている残留塩素を含む水道水については臭気強度 (TON) が大きな値を示した。
- (5) 以上、現行の上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定方法を最大限生かして、その中で、偶然の正解の影響を排除する方法により、三点比較法を適用し、実際の水道水

の臭気強度（TON）を測定する方法を提案し、理論的検討、室内実験、実際の水道水の測定を実施した結果、客観性、実用性、再現性に優れた水道水の臭気強度（TON）の測定方法が開発されたものと考えられる。また、残留塩素を含む実際の水道水については、臭気強度（TON）は目標値を超える大きな値を示すことがあることがわかった。

参考文献

- 1) 豊田文一、北村武、高木貞敬：嗅覚障害－その測定と治療、株式会社医学書院、1978
- 2) 合田健：水質工学 基礎編、丸善株式会社
- 3) Pinar Omur-Ozbek and Andrea M. Dietrich: Determination of Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Odorous Contaminants and Their Application to Human Perception, Environ. Sci. Technol., Vol. 39, pp. 3957-3963, 2005
- 4) G. Holzwarth, R. G. Balmer and L. Soni: The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers, Henry's Law Constants for Flashoff, Water Res., Vol. 18, No. 11, pp. 1421-1427, 1984
- 5) APHA, AWWA, and WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. , Baltimore, MD, USA, 1998.
- 6) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76、No. 4、pp. 25-37, 2007
- 7) 鍋田好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、Vol. 66、No. 4、pp. 16-23、1998
- 8) 森實圭二、梅谷友康、寺嶋勝彦：城水処理に起因する臭気の基礎的調査－塩素とアンモニア及びアミノ酸の反応－、大阪市水道局水質試験所年報、平成9年度
- 9) 和田浩一郎、立石浩之、宮田雅典：大阪市での高度浄水処理水に関する臭気について、日本水道協会関西地方支部第51回研究発表会発表概要集、2007

第4章 水道水中のトリハロメタンの曝露評価に関する課題の整理

4.1 本章の目的

トリハロメタンは、水道水の水質基準項目の中で最も頻繁に検出される項目であり、また、揮発性が高いため、水道水に含まれる物質の気相曝露を考える際には、最優先に取り上げられるべき物質である。第4章では、水道水中のトリハロメタンの現状、トリハロメタンの構成物質であるクロロホルム（TCM）等の環境への排出量、トリハロメタンの水質基準やWHOガイドラインの設定の考え方、既存の研究例等をまとめ、トリハロメタンのヒトへの曝露を検討する際に考慮すべき課題を整理する。

4.2 水道水の水質管理におけるトリハロメタンの重要性

平成15年の水質基準の改正により、水道法にもとづく厚生労働省令¹⁾により水質基準は50項目定められた。その後、平成19年に1項目（塩素酸）が追加され、現在51項目となっている。50項目の中の健康影響を考慮して基準が設定された項目について、平成17年度に全国の水道事業体において測定された結果²⁾を「水質基準値の10%超の割合」の高い順に並べたのが表4-1である。第1位が総トリハロメタン（TTHM）（45.9%）、第2位が硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素（43.1%）、第3位がブロモジクロロメタン（BDCM）（41.9%）、第4位がフッ素及びその化合物（38.5%）、第5位がTCM（37.1%）となっており、上位5位までの中の3項目がトリハロメタンで占められている。

また、水質基準値の50%超の割合を見ると、第1位がTTHM（4.9%）、第2位がTCM（4.3%）、第3位がBDCM（4.0%）、第4位が硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素（3.0%）、第5位がジクロロ酢酸（1.5%）であり、上位3位までをトリハロメタンが占めており、水質基準値の50%超の割合も4%以上と、他の項目と比べて大きな割合となっている。

さらに、揮発性の高い有機物質についてみると、トリハロメタン以外は水質基準値の10%超の割合は小さく、テトラクロロエチレンは0.5%、1,1-ジクロロエチレンは0.5%、1,4-ジオキサンは0.4%、トリクロロエチレンは0.3%、シス-1,2-ジクロロエチレンは0.2%、四塩化炭素は0.1%、ベンゼンは0.1%、ジクロロメタンは0.0%となっている。

したがって、水道水から水質基準値に近い濃度が検出される頻度が多く、特に、揮発性有機物質の中でもその頻度が突出して多いことから、トリハロメタンは、水道水に含まれる物質の気相曝露を考える際には、最優先に取り上げられるべき物質ということができる。

表 4-1 水質基準項目の水質基準値の 10 %超および 50 %超の割合（平成 17 年度、最高値）

| | 水質基準項目 | 基準値 | 地点数 | 基準値の 10%超 | 基準値の 50%超 |
|----|------------------|----------|-------|-----------|-----------|
| 1 | 総トリハロメタン（TTHM） | 0.1 mg/L | 5,831 | 45.9% | 4.9% |
| 2 | 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 | 10 | 5,606 | 43.1 | 3.0 |
| 3 | ブロモジクロロメタン（BDCM） | 0.03 | 5,833 | 41.9 | 4.0 |
| 4 | フッ素及びその化合物 | 0.8 | 5,407 | 38.5 | 1.4 |
| 5 | クロロホルム（TCM） | 0.06 | 5,833 | 37.1 | 4.3 |
| 6 | ジクロロ酢酸 | 0.04 | 5,831 | 26.1 | 1.5 |
| 7 | 臭素酸 | 0.01 | 5,830 | 10.2 | 0.9 |
| 8 | 鉛及びその化合物 | 0.01 | 5,342 | 9.9 | 1.2 |
| 9 | ヒ素及びその化合物 | 0.01 | 5,281 | 9.0 | 1.1 |
| 10 | ジブロモクロロメタン（DBCM） | 0.1 | 5,833 | 6.7 | 0.9 |
| 11 | 砒素及びその化合物 | 1 | 5,687 | 4.8 | 0.7 |
| 12 | ブロモホルム（TBM） | 0.09 | 5,832 | 3.1 | 0.0 |
| 13 | ホルムアルデヒド | 0.08 | 5,831 | 2.8 | 0.0 |
| 14 | トリクロロ酢酸 | 0.2 | 5,829 | 2.3 | 0.0 |
| 15 | クロロ酢酸 | 0.02 | 5,831 | 2.0 | 0.1 |
| 16 | シアン化物イオン及び塩化シアン | 0.01 | 5,832 | 0.7 | 0.1 |
| 17 | テトラクロロエチレン | 0.01 | 5,203 | 0.5 | 0.0 |
| 18 | 1,1-ジクロロエチレン | 0.02 | 5,204 | 0.5 | 0.0 |
| 19 | セレン及びその化合物 | 0.01 | 5,206 | 0.4 | 0.0 |
| 20 | 1,4-ジオキサン | 0.05 | 5,739 | 0.4 | 0.0 |
| 21 | トリクロロエチレン | 0.03 | 5,207 | 0.3 | 0.0 |
| 22 | 六価クロム化合物 | 0.05 | 5,217 | 0.2 | 0.0 |
| 23 | シス-1,2-ジクロロエチレン | 0.04 | 5,198 | 0.2 | 0.0 |
| 24 | 水銀及びその化合物 | 0.00005 | 5,191 | 0.2 | 0.1 |
| 25 | 四塩化炭素 | 0.002 | 5,205 | 0.1 | 0.0 |
| 26 | ベンゼン | 0.01 | 5,200 | 0.1 | 0.0 |
| 27 | ジクロロメタン | 0.02 | 5,203 | 0.0 | 0.0 |
| 28 | カドミウム及びその化合物 | 0.01 | 5,204 | 0.0 | 0.0 |

4.3 水道水中のトリハロメタンの実態

4.3.1 全国の水道事業体における水道水中のトリハロメタンの状況

トリハロメタンは、水道法第4条にもとづく水質基準が設定されており、同法第20条にもとづき、水道事業体では水道水の水質検査が実施されている。平成17年度に実施された全国の水質検査の結果²⁾をまとめたのが表4-2である。年間における最大値をみると、DBCMおよびTBMは90%以上の地点で水質基準値の10分の1以内の値となっているが、水質基準値に近い値を示す地点も散見される。また、TCM、BDCM、TTHMに関しては、水質基準値の10%以下となっている地点は60%前後に過ぎず、中には水質基準値を超過する地点もあることがわかる。

表4-2 全国の水道事業体の水道水中のトリハロメタン濃度（平成17年度、最大値）

| 水質項目 (測定地点数) | 基準 値の 10% 以下 | 10% 超 20% 以下 | 20% 超 30% 以下 | 30% 超 40% 以下 | 40% 超 50% 以下 | 50% 超 60% 以下 | 60% 超 70% 以下 | 70% 超 80% 以下 | 80% 超 90% 以下 | 90% 超 100% 以下 | 100% 超 |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
| TCM (5,833) | 3,669 62.9% | 755 12.9% | 561 9.6% | 368 6.3% | 230 3.9% | 130 2.2% | 60 1.0% | 28 0.5% | 20 0.3% | 9 0.2% | 3 0.1% |
| BDCM (5,833) | 3,390 58.1% | 863 14.8% | 659 11.3% | 445 7.6% | 240 4.1% | 115 2.0% | 60 1.0% | 26 0.4% | 22 0.4% | 12 0.2% | 1 0.0% |
| DBCM (5,833) | 5,445 93.3% | 183 3.1% | 76 1.3% | 56 1.0% | 22 0.4% | 12 0.2% | 16 0.3% | 13 0.2% | 8 0.1% | 2 0.0% | 0 0.0% |
| TBM (5,832) | 5,654 96.9% | 141 2.4% | 24 0.4% | 8 0.1% | 4 0.1% | 0 0.0% | 1 0.0% | 0 0.0% | 0 0.0% | 0 0.0% | 0 0.0% |
| TTHM (5,831) | 3,157 54.1% | 887 15.2% | 718 12.3% | 524 9.0% | 259 4.4% | 136 2.3% | 88 1.5% | 33 0.6% | 21 0.4% | 7 0.1% | 1 0.0% |

上段：地点数、下段：地点数の割合

4.3.2 経年変化

水道水中のトリハロメタン濃度の経年変化を見るため、京都市³⁾、大阪市⁴⁾および東京都⁵⁾における最近10数年間の同一配水系統における給水栓水のTCMおよびTTHMの年間平均値の推移を示したのが図4-1および図4-2である。大阪市では平成10年3月に当該給水栓の系統である柴島浄水場の高度浄水施設が通水しており、また、東京都も当該給水栓に水を通じる浄水場では、平成11年3月に三郷浄水場、平成16年11月に朝霞浄水場の高度浄水施設が通水しており⁶⁾、これにより、大阪市および東京都の給水栓のトリハロメタンの濃度が減少していると考えられる。

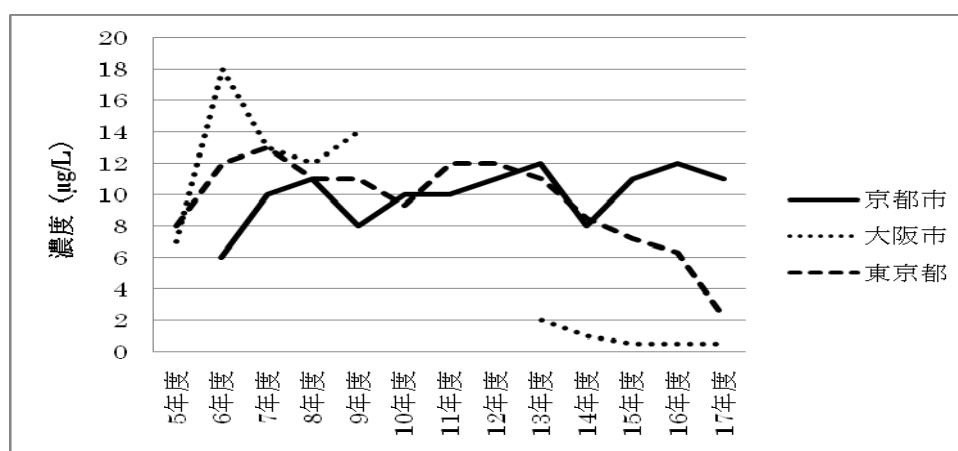


図4-1 TCM濃度の経年変化

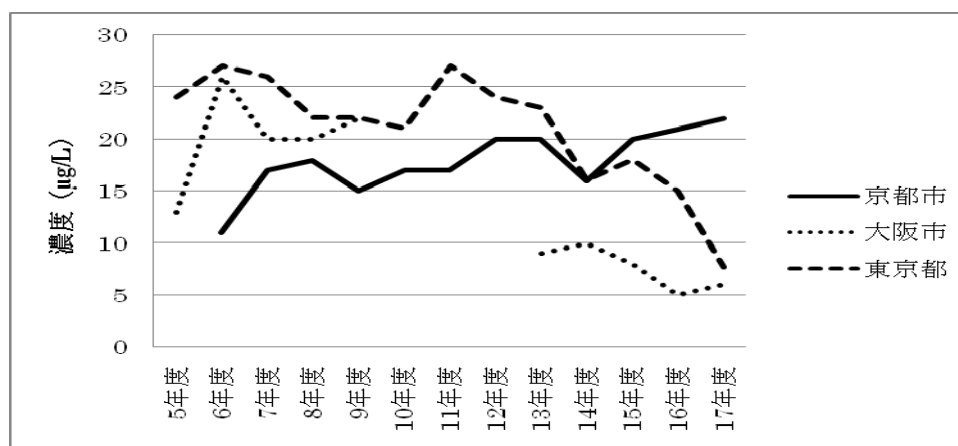


図4-2 TTHM濃度の経年変化

注) 京都市の給水栓：蹴上浄水場系統の疎水事務所他

大阪市の給水栓：柴島浄水場系統の淀川区新高1、平成10年度～12年度は定量下限（TCM：6 μg/L、TTHM：10 μg/L）未満

東京都の給水栓：第一城南幹線減圧区域（品川区東品川）、平成7年度～9年度は大田区大森本町、関連浄水場は朝霞浄水場、三郷浄水場他

4.3.3 季節変化

水道水中のトリハロメタン濃度の季節変化を見るため、京都市⁷⁾の4つの浄水場系統の給水栓における平成17年度および平成18年度の毎月のTCMおよびTTHMの濃度を示したのが図4-3および図4-4である。4つの浄水場系統において両年度とも、夏に濃度が高くなり、冬に濃度が低くなっていることがわかる。同じ浄水系統の給水栓の水温の変化を示したのが図4-5であり、夏に高くなり、冬に低くなっている。蹴上浄水場系統の給水栓の水温とTTHM濃度をプロットすると図4-6のとおりとなり、相関が高いことがわかる（相関係数 $r: 0.92$ ）。

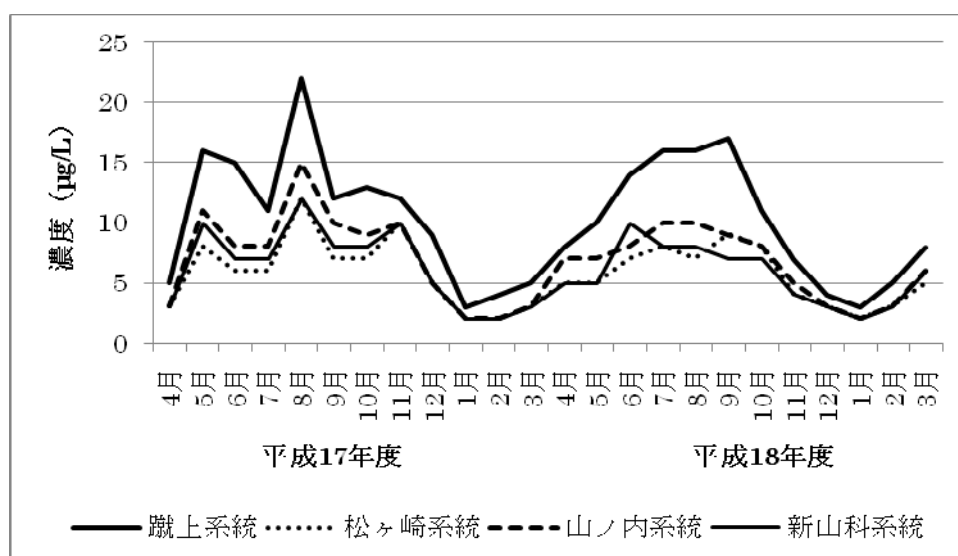


図 4-3 京都市水道の給水栓の TCM 濃度

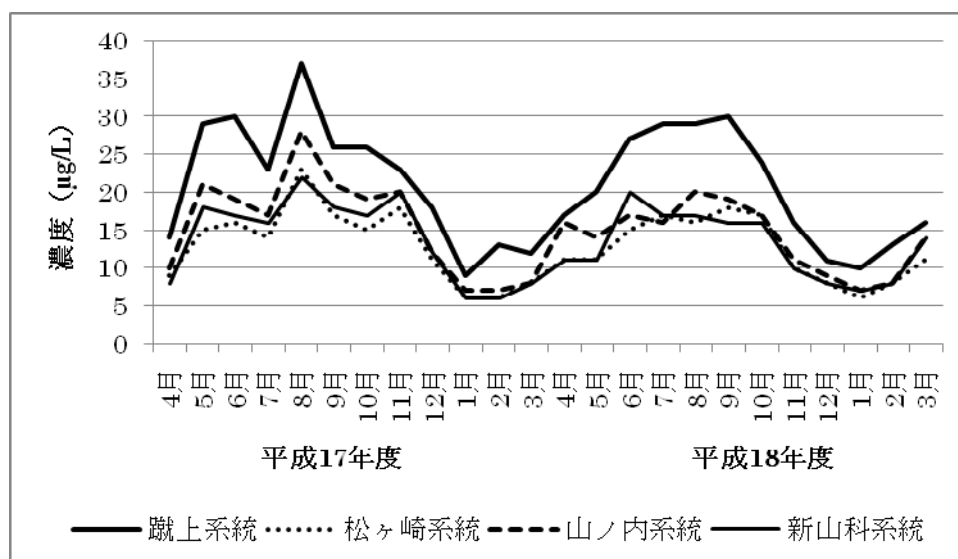


図 4-4 京都市水道の給水栓の TTHM 濃度

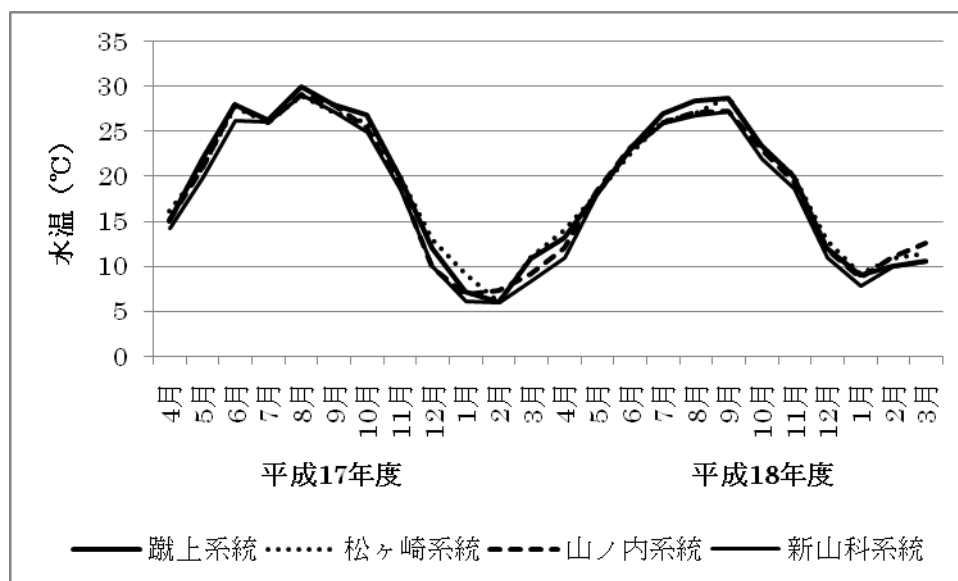


図 4-5 京都市水道の給水栓の水温

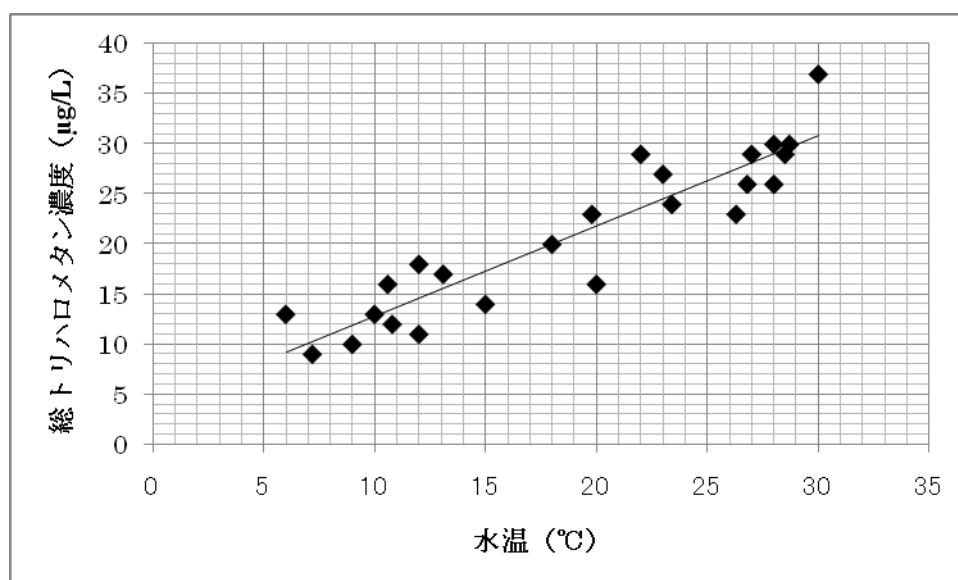


図 4-6 京都市の蹴上浄水場系統の給水栓の水温と TTHM 濃度の関係

4.4 トリハロメタンの物性、製造量および環境への排出量

4.4.1 トリハロメタンの物性等

トリハロメタンとは、メタン (CH_4) の水素 4 個のうち 3 個がハロゲン元素（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）に置換したものの総称である。水道水の水質基準項目は、TCM、BDCM、DBCM および TBM の 4 種とそれらを総称した TTHM について設定されている。

表 4-3 にトリハロメタンの物性を示す。分子量は TBM>DBCM>BDCM>TCM、水溶解度は TCM>TBM>BDCM>DBCM、沸点は TBM>BDCM>DBCM>TCM、ヘンリー定数は TCM>BDCM>DBCM>TBM となっている。

表 4-3 トリハロメタンの物性⁸⁾

| | 分子量 (g/mol) | 水溶解度 (mg/L) | 沸点 (°C) | ヘンリー定数 (-) |
|------|----------------|----------------|------------|---------------|
| TCM | 119.38 | 8000 | 61.17 | 0.15 |
| BDCM | 163.8 | 3030 | 90 | 0.09 |
| DBCM | 208.03 | 2700 | 119-120 | 0.04 |
| TBM | 252.77 | 3100 | 149-151 | 0.02 |

4.4.2 製造量

トリハロメタンのうち、TCM は、主に化学品の製造原料として使用され、フッ素系溶媒やフッ素樹脂の原料、医薬品（消毒剤）、ゴムやロウ等の溶剤、抽出溶媒等に用いられる⁹⁾。TCM について、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（昭和 48 年法律第 117 号）」（以下、「化審法」という。）にもとづき経済産業省告示により公表された製造量および輸入量の合計値は、平成 13 年度は 80,005 t、平成 14 年度は 66,905 t、平成 15 年度は 53,883 t、平成 16 年度は 52,751 t、平成 17 年度は 20,972 t であり、減少傾向にある¹⁰⁾。

また、TBM の主な用途は、地質分析、重液選鉱であり⁹⁾、平成 10 年度における国内製造量は 0 t、輸入量は 2,709 t であった¹¹⁾。最近の製造量および輸入量は、化審法第 23 条第 2 項の規定にもとづく公表には含まれておらず、政令に定める数量（100 t）未満と考えられる。

4.4.3 環境への排出量

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（平成 11 年法律第 86 号）」（以下、「化管法」という。）にもとづく TCM の全国の届出排出量・移動量をみると、平成 16 年度において、大気への排出は 1,057 t、公共用水域への排出は 165 t、廃棄物としての移動は 2,563 t、下水道への移動は 15 t となっている¹²⁾。

一方、化管法第 9 条にもとづく届出外の発生源に関する排出量の推計では、93 t の TCM が排出され、そのうち、家庭から 52 t が排出されたと見積もられている¹²⁾。化管法にも

とづく届出排出量と届出外排出量の比率は、93 % 対 7 %となっている¹²⁾。また、水道由来では、63t が大気へ排出され、公共用水域へ 7t 排出されたと推計されている¹³⁾。すなわち、水道由来の大気への排出量は 63 t あるが、工業用の原料、製品等の使用に伴う大気への排出量は千 t 以上に達している状況である。

同様に TBM についてみると、全国の届出排出量・移動量は、平成 16 年度において、大気への排出が 0.53 t であり、その他の排出は 0 t となっている¹²⁾。また、届出外の排出源に関する排出量の推計は 9 t であり、届出排出量と届出外排出量の比率は、6 % 対 94 %となっている¹²⁾。また、水道由来では、2 t が大気へ排出され、7 t が公共用水域へ排出されたと推計されている¹³⁾。すなわち、TBM の環境への排出量は、TCM に比べて少ないが、水道由来がほとんどであると推計されている。

4.5 我が国の水質基準設定の際の曝露量評価の考え方

トリハロメタンの水道水の水質基準値の設定に当たっては、耐容一日摂取量 (TDI) をもとに、飲料水の寄与率を 20 %として設定している¹⁴⁾。表 4-4 に算出過程を示す。一般的に、水道水の水質基準値の設定に当たっては、飲料水の寄与率を 10 %としているが、トリハロメタンについては、消毒副生成物であるという理由により、20 %として基準を設定している。

表 4-4 我が国のトリハロメタンの水道水質基準値および基準値設定の考え方¹⁴⁾

| 水質項目およびその基準値 | 基準値設定の考え方 |
|------------------------|--|
| TCM 基準値 : 0.06 mg/L | TDIは、LOAEL : 15 mg/kg/dayに週 6 日投与による補正を行い、不確実係数:1000 (個体差と種間差それぞれに10、LOAELの使用による係数10) を適用し、12.9 µg/kg/dayと求められる。消毒副生成物であることにより、TDIに対する飲料水の寄与率を20 %とし、体重 50 kgのヒトが1日 2 L飲むと仮定すると、評価値は0.06 mg/Lと算定される。 |
| DBCM 基準値 : 0.1 mg/L | 平成 4 年の評価と同様に、NOAEL : 30 mg/kg/day を週 5 日曝露で補正し、不確実係数 1000 (個体差・種間差の因子 : 100、発癌性可能性と短期間試験による因子 : 10) を適用して、TDI は 21 µg/kg/day と求められる。消毒副生成物である |

| | |
|-----------------------|--|
| | ことより、TDI に対する寄与率を 20 %とし、体重 50 kg のヒトが 1 日 2 L 飲むと仮定すると、評価値は 0.1 mg/L と求められる。 |
| BDCM 基準値：0.03 mg/L | 平成 4 年の評価と同様に、LOAEL：6.1 mg/kg/day に不確実係数：1000（個体差と種間差それぞれに 10、LOAEL を使用したことによる係数 10）を適用し、TDI は 6.1 µg/kg/day と求められる。消毒副生成物であることにより TDI に対する飲料水の寄与率を 20%とし、体重 50kg のヒトが 1 日 2 L 飲むと仮定すると、評価値は 30 µg/L と算定される。 |
| TBM 基準値：0.09 mg/L | 平成 4 年の評価と同様に、NOAEL：25 mg/kg/day を週 5 日曝露で補正し、不確実係数 1000（個体差・種間差の因子：100、発癌性可能性と短期間試験による因子：10）を適用して、TDI は 17.9 µg/kg/day と求められる。消毒副生成物であることより、TDI に対する寄与率を 20 %とし、体重 50 kg のヒトが 1 日 2 L 飲むと仮定すると、評価値は 0.09 mg/L と求められる。 |
| TTHM 基準値：0.1 mg/L | 消毒副生成物全生成量を抑制するための総括的指標として、平成 4 年の専門委員会報告に従い 0.1 mg/L とすることが適当である。なお、WHO では、 Σ （検出値 i/GVi）≤1 を指標として用いている(WHO,1996)。 |

4.6 WHO 飲料水水質ガイドラインにおける曝露経路の考え方

世界保健機関（WHO）では、1958 年以来、飲料水の水質に関する基準・ガイドラインを公表しており、最新のものとしては、2004 年に飲料水水質ガイドライン第 3 版が公表されており¹⁵⁾、ガイドラインの設定根拠を示したバックグラウンド文書も発行されている。トリハロメタンについては、バックグラウンド文書が 2005 年に公表されており、その中で、トリハロメタンのヒトへの曝露経路について、水、飲料水の多経路の曝露、食品・飲料、消費財、水泳・入浴を取り上げ、レビューを行っている¹⁶⁾。表 4-5 にその概要を示す。

飲料水による多経路の曝露においては、シャワーや入浴時の水道水の吸入曝露および経皮曝露が重要な曝露とみなし、その飲用に対する相対的寄与を見積もった、ingestion-equivalents (Ieq) という係数を用いて知見の整理を行っている。

表 4-5 WHO によるトリハロメタンの曝露に関するレビューの概要¹⁶⁾

| 曝露経路 | 内容 |
|------------|---|
| 水 | <p>水中のトリハロメタンの反応は、原水中の有機物質の濃度、塩素処理時間、水温および pH の影響を受ける。暑い季節における TCM の濃度は、寒い季節の約 2 倍となる。配水される間に残留塩素のため濃度が増加し、家庭用の温水槽でさらに上昇する。カナダにおける 1994 年から 2000 年の 1,200 を超える水道の TTHM の濃度の平均は 66 µg/L であった。平均で 400 µg/L の水道もあり、最大値は 800 µg/L であった。TCM 濃度の平均は 50 µg/L 未満であり、BDCM および DBCM の平均濃度は 10 µg/L 未満であった。TBM の平均濃度は検出下限 (0.5 µg/L) 未満であった。</p> |
| 飲料水の多経路の曝露 | <p>シャワー時および入浴時における TCM および BDCM の吸入および経皮吸収による曝露が重要として、1 日当たりの飲用等価係数 (Ieq) が測定されている。測定の結果、成人が 30 分シャワーを浴びた場合に曝露量が最も多くなっており、TCM では、4.61 Ieq/day (飲用 2 L、吸入 1.7 L、経皮吸収 0.91 L)、BDCM では、4.05 Ieq/day (飲用 2 L、吸入 0.67 L、経皮吸収 1.38 L) であった。</p> |
| 食品および飲料 | <p>米国およびカナダのデータでは、TCM の濃度が中間値で 100 µg/L を超える食品が 12 種類 (バター、マーガリン、植物油、ベビーフード、ピザ、海産魚、生魚、クラッカー、パンケーキ、子牛の肉、ローストビーフ、チーズ) あった。ノルウェーでは、パルプ工場の排水等で汚染された 6 つの海域で 9 種類の魚の脂肪から、最高で TCM 2,200 µg/kg、BDCM 3µg/L が検出された。米国では、コーラ等の飲料から 3.2~44.8 µg/L のトリハロメタンが検出された。同じような水源でも、TCM は、コーラの方がコーラでない飲料より濃度が約 10 倍高かった。</p> |

| | |
|-------|---|
| 消費財 | 米国では、約 5,000 の用具から少量の TCM が検出された。インク・ペンから 10.0 µg/g、雑貨から 4.85 µg/g、写真用具から 2.5 µg/g、ゴムから 0.9 µg/g 検出された。 |
| 水泳・入浴 | プールで水泳することにより、トリハロメタンの飲用、吸入および経皮吸収が起こる。屋内プールで高濃度の TCM に曝露した場合の曝露量は、吸入によるものが 78 %、経皮吸収によるものが 22 %というデータがある。プールの水の飲用は、約 100 mL という測定データがある。入浴は、水温が高いため、水泳より経皮吸収が大きくなる可能性があるという限定的なデータがある。 |

レビューの結果、知見が比較的得られている TCM について、曝露量の評価およびガイドライン値について次のように記述している。

(曝露量の評価およびガイドライン値)

一般人では、屋内空気から TCM を平均的に 1 日あたり 0.3～1.1 µg/kg 摂取する可能性がある。シャワー中の TCM の吸入および経皮曝露による平均摂取量は、0.5 µg/kg である。4 人のボランティアによる実験で、10 分間の温水シャワーは同じ水を 2.7 L 飲用するのに相当するというデータが得られている。経皮吸収量は、全摂取量の 30 %である。TCM が平均 20 µg/L 未満の水を飲用した場合の摂取量は、0.7 µg/kg 未満である。食品からの TCM の摂取量は、約 1 µg/kg である。屋外空気による曝露量は、他と比べて相当低い。全ての摂取量は、平均で約 2～3 µg/kg である。比較的高濃度の TCM を含む水道水が供給されている住居でも、総摂取量は 10 µg/kg 以下である。

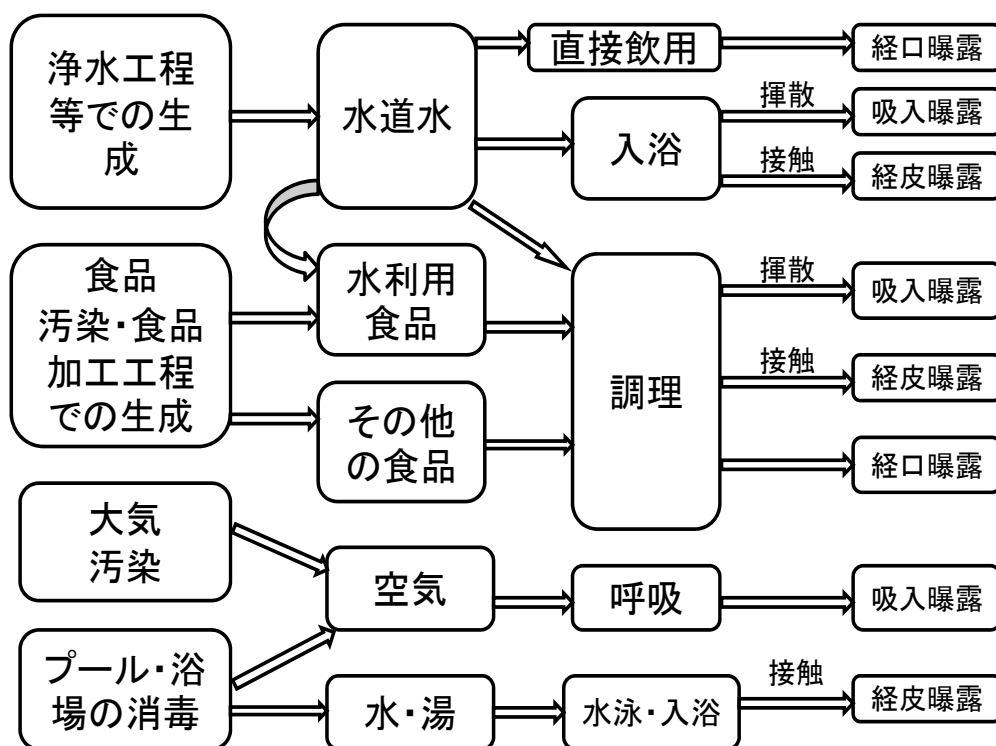
通常のプールで 1 時間水泳を行った場合、TCM の摂取量は 65 µg/kg であり、10 分間のシャワーの 141 倍、水道水の飲用の 93 倍の量となる。

TCM のガイドライン値は、飲料水の 1 日摂取量の 75 %を割り当て、体重 60 kg の成人が 1 日に飲料水を 2 L 消費するとして、300 µg/L となる。曝露に関するデータによると、飲料水の摂取、主に飲料水の揮散による室内空気の吸入、シャワーまたは入浴時の吸入および経皮曝露および食品の摂取による曝露の 4 つの経路は、ほぼ同じ寄与度であることを示している。家屋の換気が悪かったり、シャワーや入浴の頻度が高い国では、それらの曝露を考慮して、例えば 300 µg/L のガイドライン値を半分の 150 µg/L にするなどの措置もあり得る。

4.7 トリハロメタンのヒトへの曝露を検討する際に考慮すべき曝露経路

トリハロメタンは、水道水の浄水過程における副生成物として生成し、飲用、入浴、室内汚染等によりヒトに曝露するほか、TCM については、工業用製品として使用されることから、環境汚染を通じて、ヒトに曝露することが考えられる。また、汚染された食品を摂取することによりヒトに曝露する可能性がある。さらに、プールや浴場では塩素消毒が行われており、トリハロメタンが生成されることにより、ヒトに曝露することになる。

このように、トリハロメタンは、種々の経路を経てヒトに曝露しており、これらを整理して表したのが図 4-7 である。



1

図 4-7 トリハロメタンの曝露経路

4.8 トリハロメタンの曝露に関する調査研究例と課題

トリハロメタンのヒトへの曝露に関する研究例について、曝露経路別に整理した。

水道水中のトリハロメタンの濃度については、水道法による全国の水道における水質検査結果が公表されており、十分なデータがある。一般家庭の入浴時の吸入曝露および経皮曝露については、海外では研究例があるが、国内では見当たらない。

食品の摂取による曝露は、特に TCM については、内外とも多くの研究例がある。大気汚染の状況については、TCM に関する多くのモニタリングデータがある。プールや浴場については、少数ではあるが国内の研究例がある。

(1) 水道水の直接飲用に関する調査研究例

我が国では、水道法にもとづき各水道で水質検査が実施されており、水道水中のトリハロメタン等の濃度について、毎年度、厚生労働省により「水道統計」としてまとめられている。また、主要な水道事業体では、水質検査結果について、毎年度、水質年報等がまとめられている。

(2) 入浴時の吸入曝露に関する調査研究例

海外では、次のような研究例がある。

Kerger ら¹⁷⁾は、米国南西部の都市地域の塩素消毒された水道水（公共水道）が供給されている 3 家庭においてシャワーおよび入浴した場合の TCM、BDCM および DBCM の空气中濃度を測定した。Kerger らは、これは、入浴時の VOC の水汚染物質の吸入曝露の測定に関する最初の研究であるとしている。

Jo ら¹⁸⁾は、韓国で、2つのタイプの家庭において、水道水、室内空気および屋外空気のトリハロメタンの濃度を測定し、水の摂取、シャワー、室内空気の吸入による曝露評価を行った。TCM は、3つの経路とも量が多く、TBM は、どの試料からも検出されなかった。トリハロメタンの曝露量は、家庭における水の使用が大きく関係していた。

Lin ら¹⁹⁾は、台湾内部の住民の THM s 曝露量を知るため、飲料水に関係した吸入曝露量を評価するためにモデル計算を行った。曝露モデルには、シャワー、調理前後、調理中を含むシナリオを用いた。モデル計算の結果、吸入曝露量は、水道水の直接の摂取に匹敵することがわかり、吸入が飲料水中のトリハロメタンの重要な曝露経路であることを示した。

(3) 入浴時の経皮曝露に関する調査研究例

Xu ら²⁰⁾は、トリハロメタン等の水溶液中での皮膚の定常状態の浸透係数 (K_p) を *in vitro* で測定した。トリハロメタンの K_p は、液温 25℃で 0.16–0.21 cm/h の範囲であった。TBM の K_p が最も高い値を示し、TCM が最も皮膚の浸透性が低かった。また、浸透性とオクタノール／水分配係数には関係がみられた。日常の入浴からの経皮曝露量は、米国 EPA の方法を用いると、平均的成人で経口曝露量の 40–70%であった。

(4) 食品の調理時の曝露に関する調査研究例

Lin ら¹⁹⁾によるモデル計算を行った研究がある。

(5) 食品の摂取による曝露に関する調査研究例

トリハロメタンの食事による摂取や食品中の濃度に関する調査研究は内外において実施されてきた。

国内では、仙台市衛生研究所の玉川ら^{21)~24)}や大阪府公衆衛生研究所の桑原ら²⁵⁾が陰膳方式による実態調査、横浜市衛生研究所の宮田ら²⁶⁾²⁷⁾がマーケットバスケット方式による実態調査を実施している。また、環境省では、全国 7~9 地区で、11 年間にわたり毎年度 3 日間、TCM の食事中的濃度等の調査を実施し、食事中に TCM が頻繁に検出されたとするデータを公表している²⁸⁾。

国立医薬品食品衛生研究所の Miyahara ら²⁹⁾は、13 種類の個別の食品中の TCM 等を分析し、TCM が全ての食品から検出され、汚染原因として食品製造工程における次亜塩素酸ナトリウムの使用が考えられることを報告している。また、久保田³⁰⁾は、カット野菜（キャベツ）を次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬したところ TCM が生成したこと、殺菌力を強化するために用いられることが想定される食品添加物のクエン酸を添加した場合に TCM が大幅に増加したことを報告している。星薬科大学の今枝ら³¹⁾は、製造工程中に次亜塩素酸ナトリウム溶液を使用した豆腐中から TCM 等が検出されたこと、他の消毒剤（二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム）を用いた実験を行ったところ TCM はほとんど検出されなかったことを報告している。また、(財) 食品薬品安全センターの高橋ら³²⁾³³⁾が塩素を含んだ水で豆腐等を製造した際のトリハロメタンの食品への移行の程度について実験結果を報告している。

なお、食品添加物としての次亜塩素酸水の規格改正について内閣府の食品安全委員会において審議が行われ、トリハロメタンに関する実験結果等を踏まえ、食品健康影響評価を求められた 2 種類の次亜塩素酸水は、使用后、最終食品の完成前に除去される場合、安全

性に懸念がないと結論づけたところである（平成 19 年 1 月）³⁴⁾。

海外では、ノルウェーの Ofstad ら³⁵⁾が紙・パルプ工場排水による汚染に係る地域で魚を採取し、トリハロメタン等の分析を行い、タラ等から TCM が検出されたと報告している。米国では、EPA の Wallace ら³⁶⁾および FDA の Heikes ら^{37)~42)}が実施した調査結果が発表されている。231 種類の食品中の TCM 等について分析が行われ、多くの食品から TCM が検出された⁴⁰⁾。また、カナダでも同様の調査が実施されている⁴³⁾。

(6) 大気汚染による曝露に関する調査研究例

我が国の大気中の TCM 濃度については、環境省の化学物質環境実態調査の指定化学物質等検討調査の環境残留性調査として、昭和 63 年度から平成 13 年度まで実施された²⁸⁾。

また、大気汚染防止法にもとづき、国および地方公共団体において有害大気汚染物質の大気環境モニタリングが行われており、TCM も調査対象とされており、毎年度、全国の大気中の TCM 濃度についてとりまとめた結果が環境省から報告されている⁴⁴⁾。

(7) プール・浴場の消毒に起因する曝露に関する調査研究例

野崎ら⁴⁵⁾が、平成 11 年度に東京および大阪の 74 箇所のプールの水質に関する実態調査を実施しており、その中で、水中のトリハロメタンの濃度の測定を行っている。有賀ら⁴⁶⁾も、東京の屋内プールの水および空気中のトリハロメタンの濃度の測定を実施した。

また、高橋ら⁴⁷⁾が浴場施設の浴槽水および空気中のトリハロメタンの測定を行っている。

以上のことから、我が国における水道水中のトリハロメタンの濃度については、水道事業体が定期的に検査を実施していることから豊富なデータがあると言える。また、TCM については、食品中の濃度に関する調査研究例も比較的多くあり、大気汚染防止法にもとづき、近年、国および地方公共団体において大気中の濃度に関してモニタリングが行われており豊富なデータがある。

しかしながら、重要な曝露経路の一つとみられる入浴時の吸入曝露については、海外における調査研究例は散見されるが、関する我が国の知見が不足している。

したがって、我が国におけるトリハロメタンのヒトへの曝露量を評価するには、入浴時の水道水に由来する気相を介した吸入曝露に関する実態を把握することが必要と考えられた。

4.9 結語

水道水に含まれる物質（健康影響に係る項目）の気相曝露を研究する際のトリハロメタンの重要性の確認と検討すべき課題を整理した。その結果は次のとおりである。

- (1) 水道水に含まれる物質の気相曝露を研究する際に優先的に取り上げられるべき物質を検討するため、全国の水道水の水質基準値の 10 %、50 %を超える割合を見たところ、TTHM が 45.9 %、4.9 %、TCM が 37.1 %、4.3 %、BDCM が 41.9 %、4.0 %と他と比較して高く、揮発性の有機物質の中でも突出していたことから、トリハロメタンの優先度が高いことがわかった。
- (2) 代表的な水道について水道水中のトリハロメタンの経年変化を見たところ、高度浄水施設を導入した水道では、濃度が大幅に減少していることがわかった。また、トリハロメタン濃度の季節変化を見たところ、トリハロメタンは夏に高く、冬に低くなり、水温との相関が高いことがわかった。
- (3) 化審法にもとづき経済産業省告示により公表された、TCM の製造量および輸入量の合計値は、減少傾向にあるものの、平成 17 年度で 2 万 t 以上となっており、TBM は 100t 未満とみられた。
- (4) 化管法にもとづく TCM の全国の届出排出量をみると、平成 16 年度において大気への排出は 1 千 t 程度、公共用水域への排出は 165t となっている。また、水道由来では 63t が大気へ、7t が公共用水域へ排出されたと見積もられており、工業用原料、製品等の使用に伴う排出の割合が大きい。一方、TBM については、環境への排出量は少ないが、水道由来がほとんどであると推計されている。
- (5) 我が国の水道水のトリハロメタンに関する水質基準は、消毒副生成物であるという理由により、一律、耐容一日摂取量（TDI）に対する寄与率を 20 %として設定されている。
- (6) WHO水道水水質ガイドラインのバックグラウンド文書では、曝露に関するデータによると、飲料水の摂取、主に飲料水の揮散による室内空気の吸入、シャワーまたは入浴時の吸入および経皮曝露および食品の摂取による曝露の 4 つの経路は、ほぼ同じ寄与度であるとしている。
- (7) 以上の知見をもとに、我が国の一般人において考慮すべきトリハロメタンの曝露経路について、①浄水工程等での生成、②食品汚染・食品加工工程での生成、③大気汚染、④プール・浴場の消毒による生成を出発点に、①水道水、②食品、③空気を通して、ヒトが①飲用、②入浴、③調理・摂食、④呼吸という行動をとることにより、①経口曝露、②吸入曝露、③経皮曝露をするものとして整理した。

(8)トリハロメタンの曝露について、国内外における調査研究例を曝露経路別に整理したところ、水道水中の濃度、食品中濃度に関する知見は比較的あるが、入浴時の水道水に由来する気相を介した吸入曝露に関する我が国の知見が不足していることがわかった。したがって、我が国におけるトリハロメタンのヒトへの曝露量を評価するには、入浴時の気相曝露に関する実態を把握することが必要と考えられた。

参考文献

- 1)平成 15 年厚生労働省令第 101 号：水質基準に関する省令
- 2)厚生労働省健康局水道課：平成 17 年度水道統計（水質編）
- 3)京都市水道局・上下水道局：水質試験年報、平成 6 年度～平成 17 年度
- 4)大阪市水道局：水質試験所調査研究ならびに試験成績、平成 5 年度～平成 17 年度
- 5)東京都水道局：水質年報、平成 5 年度～平成 17 年度
- 6)東京都水道局：事業概要、平成 18 年版
- 7)京都市上下水道局：給水毎月検査結果書、平成 17 年 4 月～平成 19 年 3 月
- 8)USEPA: Exposures and internal doses of trihalomethanes in humans, multi-route contributions from drinking water, 2006
- 9)14906 の化学商品、化学工業日報社、2006 年 1 月
- 10)平成 15 年経済産業省告示第 53 号、平成 15 年経済産業省告示第 386 号、平成 16 年経済産業省告示第 421 号、平成 17 年経済産業省告示第 288 号、平成 18 年経済産業省告示第 304 号
- 11)環境省：化学物質の環境リスク評価第 2 巻、平成 15 年 3 月
- 12)環境省ホームページ：PRTR インフォメーション広場、平成 16 年度 PRTR データの概要、集計表 1 全国の届出排出量・移動量、
http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo_H16/syukei1.pdf
- 13)環境省ホームページ：PRTR インフォメーション広場、平成 16 年度届出外排出量推計方法の基本的考え方、参考 18 水道に係る排出量、
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH16/syosai/18.pdf>
- 14)厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会：水質基準の見直しにおける検討概要、平成 15 年 4 月
- 15)WHO: Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1, 2004

- 16) WHO: Trihalomethanes in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/05.08/64
- 17) B. D. Kerger, C. E. Schmidt, and D. J. Paustenbath: Assessment of Airborne Exposure to Trihalomethanes from Tap Water in Residential Showers and Baths, Risk Analysis, Vol. 20, No. 5, pp. 637-651, 2000
- 18) Wan-Kuen Jo, Ki-Dong Kwon, Jong-in Dong, Yong Chung: Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chloride, Science of Total Environment, Vol. 339, pp. 143-152, 2005
- 19) Tsair-Fuh Lin, Shih-Wen Hoang: Inhalation exposure to THMs from drinking water in south Taiwan, The Science of the Total Environment, Vol. 246, pp. 41-49, 2000
- 20) Xu Xu, Thomas M. Mariano, Jeffrey D. Laskin, and Clifford P. Weisel: Percutaneous Absorption of Trihalomethanes, Haloacetic Acids, and Haloketones, Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. 184, pp. 19-26, 2002
- 21) 玉川勝美、三島靖子、関敏彦、角田行: 食品経路によるトリハロメタンの一摂取量、食衛誌、Vol. 29、No. 2、pp. 156-160、1988
- 22) 渡部津子、吉本守一、玉川勝美、高橋陽子、関俊彦、角田行、藤田昌彦: 仙台市の住民を対象とした低沸点有機ハロゲン化合物の摂取量調査 (第1報)、仙台市衛生研究所報、Vol. 20、pp. 210-221、1990
- 23) 佐藤尚美、渡部津子、口田圭吾、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫、木場正彦: 仙台市の住民を対象とした揮発性有機ハロゲン化合物の摂取量調査 (第2報)、仙台市衛生研究所報、Vol. 23、pp. 163-168、1993
- 24) 山田信之、佐藤尚美、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫: 陰膳方式による揮発性有機化合物の一摂取量調査、仙台市衛生研究所報、Vol. 24、pp. 125-133、1994
- 25) 桑原克義、安藤剛、西宗高弘: 食事からの揮発性有機ハロゲン化合物の1日あたり摂取量、大阪府立公衆衛生研究所報、食品衛生編、Vol. 25、pp. 1-6、1994
- 26) 宮田忠由、朝倉倫子、木川寛、河村太郎: マーケットバスケット方式による低沸点有機塩素化合物の一摂取量、横浜衛研年報、Vol. 28、pp. 93-96、1989
- 27) 笹尾忠由: マーケットバスケット方式による低沸点有機塩素化合物の一摂取量の経年変化、横浜市衛研年報、Vol. 35、pp. 67-70、1996
- 28) 環境省: 指定化学物質等検討調査、平成3年度～平成13年度
- 29) Makoto Miyahara, Masatake Toyoda, Kayoko Ushijima, Norihide Nose, and Yukio Saito:

Volatile Halogenated Hydrocarbons in Foods, J. Agric. Food Chem. Vol. 43, pp. 320-326, 1995

- 30) 久保田浩樹:食品添加物の食品中の共存物質との相互作用により生ずる分解生成物の解明、厚生労働科学研究費補助金 食品の安全性高度化推進研究事業、国際的動向を踏まえた食品添加物の規格の向上に関する調査研究、平成 17 (2005) 年 6 月
- 31) 今枝一男、山本大路、渡辺卓穂、吉村吉博、内山一美、加藤嘉代子、大沢敬子:豆腐製造過程におけるトリハロメタンの生成、衛生化学、Vol. 40、No. 6、pp. 527-533、1994
- 32) 高橋淳子、渡辺美紀、福原克治、内山貞夫:食品中の揮発性有機化合物の分析およびその消長について、日本公衆衛生雑誌、Vol. 41、No. 10 特別付録、pp. 1240、1994
- 33) 高橋淳子、渡辺美紀、福原克治、内山貞夫:原水を用いる食品中の揮発性有機化合物(VOC)およびその消長、秦野研究所年報、Vol. 18、pp. 53-57、1995
- 34) 食品安全委員会委員長:食品健康影響評価の結果の通知について(厚生労働大臣宛、府食第 94 号、平成 19 年 1 月 25 日)
- 35) Elizabeth Baumann Ofstad, Hilde Drantgsholt and Gerge E. Carlberg: Analysis of Volatile Halogenated Organic Compounds in Fish, The Science of the Total Environment, Vol. 20, pp. 205-215, 1981
- 36) Lance A. Wallace, Edo Pellizzari, Ty Hartwell, Martin Rosenzweig, Mitchell Erickson, Dharles Sparacino, and Harvey Zelon: Personal Exposure to Volatile Organic Compounds, 1. Direct measurements in Breathing-Zone Air, Drinking Water, Food, and Exhaled Breath, Environmental Research, Vol. 35, pp. 293-319, 1984
- 37) David L. Heikes and Marvin L. Hopper: Purge and Trap Method for Determination of Fumigants in Whole Grains, Milled Grain Products, and Intermediate Grain-Based Foods, J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 69, No. 6, pp. 990-998, 1986
- 38) David L. Heikes: Purge and Trap Method for Determination of Volatile Halocarbons and Carbon Disulfide in Table-Ready Foods, J. Assoc. Anal. Chem., Vol. 70, No. 2, pp. 215-226, 1987
- 39) Lee J. Miller and Allen D. Uhler: Volatile Halocarbons in Butter, Elevated Tetrachloroethylene Levels in Samples Obtained in Close Proximity to Dry-Cleaning Establishments, Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 41, pp. 469-474, 1988
- 40) James L. Daft: Rapid Determination of Fumigant and Industrial Chemicals Residues in Food, J. Assoc. Anal. Chem. Vol. 71, No. 4, pp. 748-759, 1988

- 41) James L. Daft: Determination of Fumigants and Related Chemicals in Fatty and Nonfatty Foods, J. Agric. Food Chem. , Vol. 37, pp. 560-564, 1989
- 42) Timothy. P. McNeal, Henry C. Hollifield, and Gregory W. Diachenko: Survey of Trihalomethanes and Other Volatile Chemical Contaminants in Processed Foods by Purge-and-Trap Capillary Gas Chromatography with Mass Selective Detection, Journal of AOAC International, Vol. 7, No. 2, pp. 391-397, 1995
- 43) B. Denis Page and Gladys M. Lacroix: On-line Steam Distillation/Purge and Trap Analysis of Halogenated, Nonpolar, Volatile Contaminants in Foods, Journal of AOAC International, Vol. 78, No. 6, pp. 1416-1427, 1993
- 44) 環境省: 地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について、平成 10 年度～平成 17 年度
- 45) 野崎貞彦他: 全国のプール水質に関する実態調査、平成 11 (1999) 年度厚生科学研究費補助金 (健康安全確保総合研究分野生活安全総合研究事業)
- 46) 有賀高成、川本厚子、岡本寛、押田裕子、安田和男: 遊泳用屋内プールの水及び空気中のトリハロメタン濃度、東京都健康安全研究センター年報、Vol. 54、pp. 283-289、2003
- 47) 高橋淳子他: 各種浴場施設内における消毒副生成物の曝露評価、ビルと環境、No. 117 、pp. 27-32、2007

第5章 トリハロメタンの気相曝露の実態調査

5.1 本章の目的

第4章において、トリハロメタンのヒトへの曝露について考慮すべき経路を整理したところ、入浴時における水道水に由来する気相を介した吸入曝露の実態に関する知見が不足していることがわかった。第5章では、水道水を用いた一般住居の風呂に入った際のトリハロメタンの曝露の実態について、実際に人が入浴している際に測定を行うことにより明らかにするとともに、換気の有無等の曝露条件による曝露量の違いを解明する。また、家屋内の場所別の寄与度を把握するため、台所、居間および屋外の空気中のトリハロメタン濃度を同時に測定し、一般住居のトリハロメタンのヒトへの曝露量の実態を明らかにする。

5.2 調査方法

5.2.1 調査の対象

調査は、平成17年11月から平成18年12月の間に行った。延べ30軒（25家庭）の一般住居（京都市18軒、長岡京市2軒、枚方市2軒、交野市1軒、東大阪市1軒、吹田市1軒、豊中市1軒、四条畷市1軒、高槻市1軒、大津市1軒、草津市1軒）を調査対象として、室内外の空気および水試料のサンプリングを行った。家屋構造は、木造住宅15軒、鉄骨鉄筋住宅15軒であった。家族数は、1人が10軒、2人が5軒、3人が9軒、4人が5軒、6人が1軒であった。

5.2.2 水相中トリハロメタン濃度測定のためのサンプリングと分析方法

5.2.2.1 サンプリング方法

水試料のサンプリングは、空気のサンプリングの開始時と終了時に2回行った。調査対象の中に家庭用浄水器を使用している住居はなかった。

乾燥したテフロン製ねじ蓋付ガラス瓶（100 mL）に泡立てないように静かに採取し、直ちに満水にして密栓した。なお、ガラス瓶には水道水中の残留塩素を除去するために脱塩素剤としてアスコルビン酸ナトリウム 0.05 g を事前に添加した。また、サンプリング時点から分析時まで冷蔵して保存した。全ての水試料は、5日間以内に分析を行った。

5.2.2.2 分析方法

水試料を酸性条件下においてヘキサンにより抽出し、抽出液を GC-ECD (SHIMADZU GC-14B)

で分析を行った。分析操作は Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition)に従った。以下に手順の詳細を示す。

(1) トリハロメタンの抽出（水－ヘキサン抽出）

- ①テフロン製ねじ蓋付ガラスバイアル（50 mL）に試料水 40 mL をとった。
- ②結合塩素の遊離を防ぐため、硫酸を 50 μ L 加えて pH を 2 以下にした。
- ③塩化ナトリウムを飽和量以上にあたる 16 g 加えた。
- ④内標準試料としてブロモフルオロベンゼンを含んだヘキサン 4 mL を加えて 3 分間激しく振り混ぜ、水相とヘキサン相が分離し、白濁がなくなるまで静置した。
- ⑤水相が混合しないようにゆっくりとヘキサン相を 3 mL 採取し、試験管に移した。
- ⑥硫酸ナトリウムを加えて脱水した。
- ⑦上澄みのヘキサン相を測定検液として GC-ECD に 2 μ L 注入した。

(2) 検量線の作成

- ①ヘキサンでトリハロメタン混合試薬を所定の濃度に希釈した。
- ②内標準試料としてブロモフルオロベンゼンを加えた。
- ③各試料を薄いものから濃いものの順で GC-MS に 2 μ L 注入した。
- ④各トリハロメタン物質と内標準物質のピーク面積の比を求めて、濃度と対応して検量線を作成した。

(3) 濃度の計算

(1) で求めた検液の各トリハロメタン物質と内標準物質とのピーク面積の比を (2) の検量線に照らして濃度を求めた。

(4) 回収率の計算

- ①メタノールでトリハロメタン混合試薬を所定の濃度に希釈した。
- ②三つのテフロン製ねじ蓋付ガラスバイアル（50 mL）にそれぞれ超純水を 39mL とった。
- ③①で希釈した試料 1 mL をバイアルに加えた。
- ④水試料と同様にヘキサンにより抽出した。
- ⑤検量線にてヘキサン中の濃度、物質量を求めた。
- ⑥③の水中の物質量とヘキサン中の物質量の比を回収率として計算した。

⑦3 つの試料から計算した回収率の平均値を求めた。4 物質の回収率を表 5-1 に示した。

(5) 定量下限値

本分析における定量下限値については検出されないと判断した最低希釈濃度を定量下限値とした。4 物質の定量下限値を表 5-1 に示した。

表 5-1 水—ヘキサン抽出の回収率と定量下限値

| 項目 | 回収率±SD (%) | 定量下限値 (µg/L) |
|------|------------|--------------|
| TCM | 95.1±22.9 | 0.26 |
| BDCM | 87.8±12.7 | 0.30 |
| DBCM | 91.9±14.8 | 0.11 |
| TBM | 99.7±14.1 | 0.50 |

(6) 分析の詳細条件

分析の詳細条件を表 5-2 に示した。

表 5-2 水道水中のトリハロメタン分析の詳細条件

| | |
|----------|---|
| 前処理 | 液—液抽出 |
| 装置 | GC-14B |
| カラム | Silicone GE SE-30 (2 m×2.6 mm ID) |
| カラム温度 | 30 °C(4 min)→5 °C/min→70 °C(25 min) |
| インジェクション | 150 °C、2 µL (スプリットレス) |
| キャリアガス | N ₂ |
| 検出法 | ECD、200 °C |
| 保持時間 | TCM 6.6 min、 BDCM 11.1 min、 DBCM 16.5 min、 TBM 27.1 min |

5.2.3 気相中トリハロメタン濃度測定のためのサンプリングと分析方法

5.2.3.1 サンプリング方法

(1) サンプリング装置

①図 5-1 に示すように、吸引ポンプ (GL サイエンス、SP208-100Dual) を用いて、Tenax TA

吸着管 (Supelco) にトリハロメタンを吸着させることで、室内空気を採取した。吸引ポンプと吸着管を接続するにはテフロン製のユニオンとチューブ (3mm ID) を用いた。

②吸着管はサンプリング前にコンディショナー (MARKES TC-20) でコンシショニングを行った。吸着管にヘリウムガスを流しながら (50mL/min)、100 °Cで 30 分経過してから 320 °Cで 3 時間流し続けた。

③コンディショニングおよびサンプリング後の吸着管はアルミホイルで包み、活性炭を入れたステンレス製容器に保存した。

(2) サンプリングの場所、時間、吸引流量

平成 17 年 11 月～12 月の調査では、各住居において浴室、台所、居間、寝室、屋外の 5 カ所の空気を採取したが、その結果では居間と寝室の気中濃度に明確な差が見られなかった。このため、実験協力者のプライベート面を考慮して、平成 18 年 8 月～12 月の調査では、浴室、台所、居間、屋外の 4 カ所でサンプリングを行った。

①浴室

サンプリングに当たっては、事前に操作マニュアルを読んだ実験協力者が吸引装置を浴室内に持ち込み、操作を行った。具体的には、蛇口から水を出す直前にポンプを稼働し、入浴を終了して退室する前にポンプを停止した。吸着管 2 本を直列に接続し、吸引量を 1 L 以内に設定した。

なお、本研究では、研究協力者は入浴の間に退室することがなかった。また、全員が当該家族において当日の一番目の入浴者であった。

入浴の方法は、普段通りとし、同時にアンケート調査を実施し、換気条件等を記録した。また、シャワー使用時間および浴槽に浸かる時間を記録した。

②台所

台所でのサンプリングについては、サンプラーを現場の状況に応じて設置したが、調理場とダイニングルームが一体となっている場合は、全て調理場に設置した。ポンプの流速を 20～30 mL/min に設定し、総吸引量は 0.19～4.51 L であった。

研究協力者が普段通りに調理、食器の洗浄などで在室する際にポンプを稼働した。浴室と同様にアンケート調査を実施し、換気条件等を記録した。

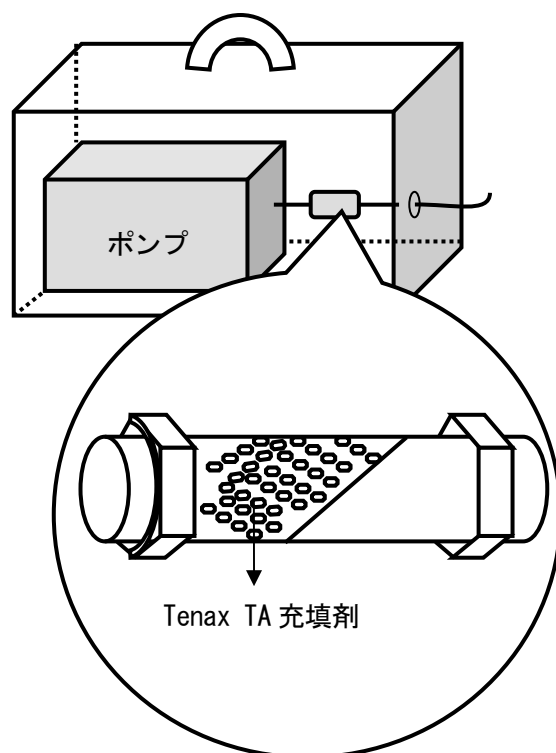


図 5-1 空気サンプリング装置

③居間と屋外

居間と屋外でのサンプリングは、ポンプのタイマー機能を利用し、平成 17 年の調査では、4 mL/min の流速で 15 時間（一日目の 18 時～翌日の 9 時）、平成 18 年の調査では、5 mL/min の流速で 12 時間（一日目の 19 時～翌日の 7 時）稼働させ、空気を採取した。一部の研究協力者の都合によりサンプリング時間を変えた場合はあったが、総吸引量は同じとした。

④トラベルブランク

トラベルブランク試験用の吸着管を 1 本ずつ用意した。トラベルブランク試験は、試料採取準備から分析時までの汚染の有無を確認するために行うものである。採取操作以外は他の吸着管と同様に扱い、分析し、トラベルブランク値とした。

5.2.3.2 分析方法

採取空気中の各トリハロメタン濃度は、Tenax TA 吸着管からの加熱脱着（SHIMADZU TDTS-2010）を行った後、冷却トラップで濃縮し、GC-MS（SHIMADZU QP-2010）に導入して、分離定量を行った。

(1) 検量線の作成

- ①23 種 VOC_s の混合標準液（和光純薬）をメタノールで 10 段階の濃度に希釈した。
- ②コンディショニングを行った吸着管に各濃度の標準液をマイクロシリンジで注入した。
この際、吸着管にはヘリウムガスを 50 mL/min、圧力 100 kPa の条件で流入しておいた。

(2) 濃度の計算

分析により求めた吸着管内に採取したトリハロメタンの絶対量を吸引した空気量で除することにより空気中の濃度を計算した。

(3) 定量下限値

表 5-3 に 4 物質のモニタリングイオンの質量数および定量下限値を示す。定量下限値はコンディショニングを行った吸着管でブランクを 7 回測定し、その標準偏差の 10 倍の値とした。

表 5-3 トリハロメタンのモニタリングイオン質量数と定量下限値

| 項目 | m/z | 定量下限値 (ng) |
|------|-----|------------|
| TCM | 83 | 0.1 |
| BDCM | 83 | 0.1 |
| DBCM | 129 | 0.1 |
| TBM | 173 | 0.2 |

(4) 分析の詳細条件

空気試料の分析詳細条件を表 5-4 に示す。

表 5-4 空気中のトリハロメタン分析の詳細条件

| | |
|----------|--|
| 前処理 | 加熱脱着 TDS-2010 (280 °C、10 min) |
| 装置 | GC-MS QP-2010 |
| カラム | RESTEK Rtx-1™、60m×0.32mm ID、1μm |
| カラム温度 | 40 °C→ 5 °C/min→ 140 °C→ 20 °C/min→ 250 °C (4.5 min) |
| インジェクション | 250 °C、スプリット(25:1) |
| キャリアガス | He、2.35 mL/min |
| 検出法 | SIM、250 °C |

5.3 調査結果

5.3.1 入浴時間および台所の水使用時間

30 軒の調査対象者の入浴時間は、最大値 60 分、平均値 24.8 分、中央値 21 分、最小値 4 分であった。また、台所における水使用時間は、最大値 70 分、平均値 14 分、中央値 10 分、最小値 0 分であった。

5.3.2 トリハロメタン濃度の分布

トリハロメタンの濃度分布を調べるために、給水栓水中、屋外と各室内環境中の 4 物質それぞれの空气中濃度の分布状況を、正規確率紙および対数正規確率紙上にプロットした。4 物質とも、屋外および室内の空气中濃度の分布は、正規確率紙上のプロットに比べて対数正規確率紙上でより直線に近いパターンを示すことがわかった。

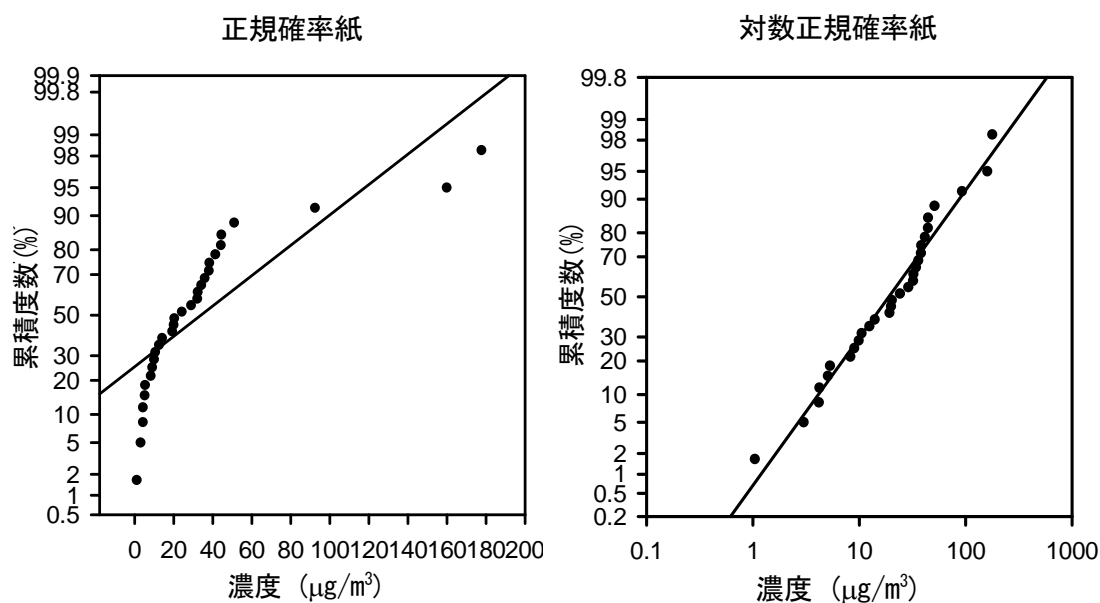


図 5-2 浴室空气中的 TCM 濃度分布の正規確率紙および対数正規確率紙へのプロット

5.3.3 給水栓水中のトリハロメタンの濃度

5.3.3.1 測定対象全体の結果

各住居で採取した給水栓水中のトリハロメタン濃度の集計結果を表 5-5 に示す。また、

図 5-4 で定義した箱髭図によりトリハロメタン濃度を図 5-3 に示した。DBCM は 30 軒で全て検出されたが、TCM、BDCM、TBM は、それぞれ 5 軒、1 軒、10 軒の水試料からは検出されなかった。中央値をみると、濃度は、高い方から TCM、BDCM、DBCM、TBM の順であった。

表 5-5 30 軒の住居の給水栓水中のトリハロメタンの濃度 (μg/L)

| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|------|
| TCM | 7.26 | 3.03 | 3.05 | 0.13 |
| BDCM | 7.89 | 3.08 | 2.81 | 0.15 |
| DBCM | 4.17 | 2.02 | 1.94 | 0.33 |
| TBM | 3.83 | 0.74 | 0.36 | 0.25 |
| TTHM | 18.3 | 8.87 | 8.95 | 0.98 |

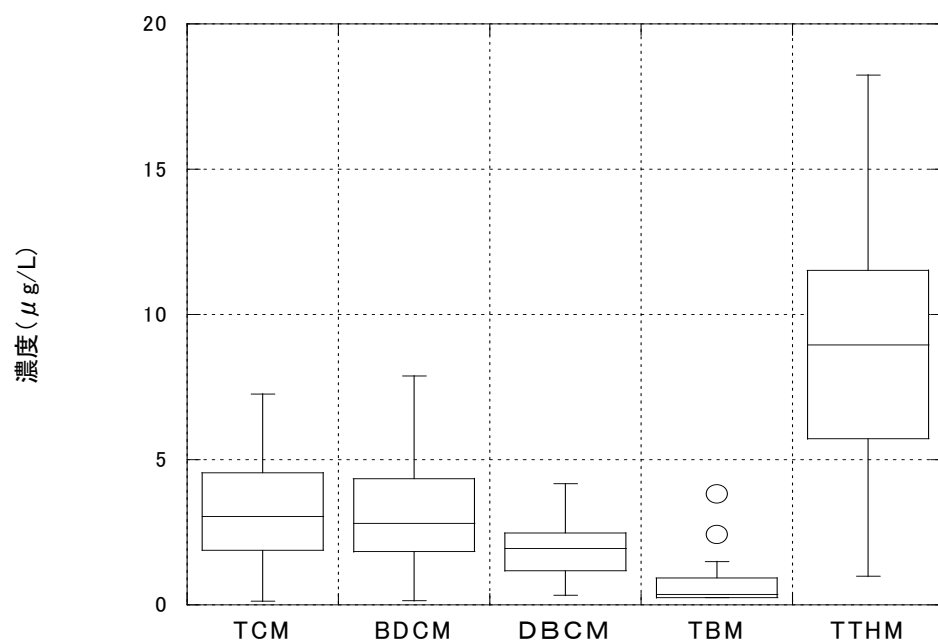


図 5-3 給水栓水中のトリハロメタン濃度

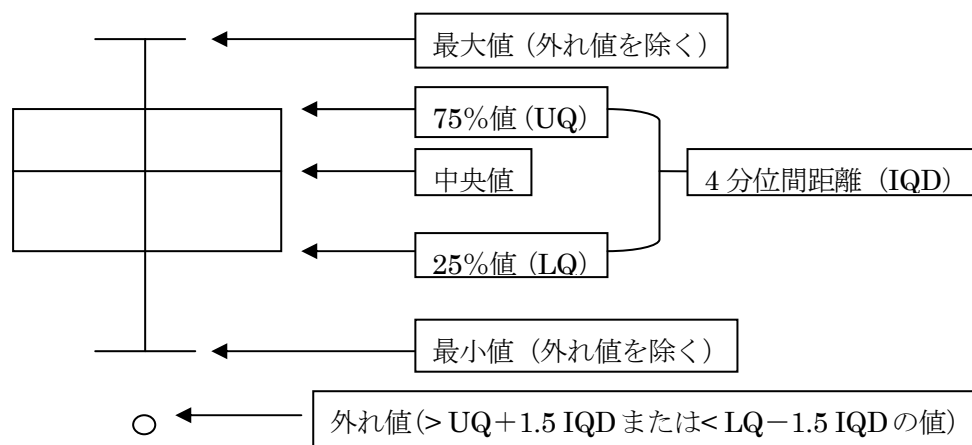


図 5-4 箱髭図の定義

5.3.3.2 高度浄水処理水と急速ろ過処理水の比較

調査対象の住居がある地域のうち、枚方市、東大阪市、吹田市、豊中市、四条畷市および高槻市では、オゾン処理と粒状活性炭処理を組み合わせた高度浄水処理が行われた水道水が供給、あるいはブレンドされて供給されている（調査対象では 8 軒）。他の地域は急速ろ過処理された水道水が供給されている（調査対象では 22 軒）。

高度浄水処理水と急速ろ過処理水のトリハロメタン濃度を区分して表 5-6 に示した。中央値をみると、TCM、BDCM および TTHM では高度浄水処理水の方が濃度が低くなっており、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、3 項目とも有意な差がみられた（有意水準：1 % (TCM、BDCM)、5 % (TTHM)）。逆に、TBM では、高度浄水処理水の方が濃度が高く、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ有意な差がみられた（有意水準：5 %）。

TCM 濃度および TTHM 濃度について比較したものを図 5-5 および図 5-6 に示した。

表 5-6 浄水処理の違いによるトリハロメタン水中濃度の比較 (μg/L)

| 項目 | 高度浄水処理水 | | | | 急速ろ過処理水 | | | |
|--------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
| TCM** | 2.92 | 1.04 | 0.25 | 0.13 | 7.26 | 3.76 | 3.88 | 0.25 |
| BDCM** | 2.54 | 1.76 | 1.81 | 1.04 | 7.89 | 3.57 | 3.55 | 0.15 |
| DBCM | 3.64 | 2.40 | 2.26 | 1.35 | 4.17 | 1.89 | 1.75 | 0.33 |
| TBM* | 2.44 | 1.33 | 1.20 | 0.25 | 3.83 | 0.52 | 0.25 | 0.25 |
| TTHM* | 11.5 | 6.54 | 5.65 | 3.94 | 18.3 | 9.72 | 9.35 | 0.98 |

** : 1 %有意差有、* : 5 %有意差有。

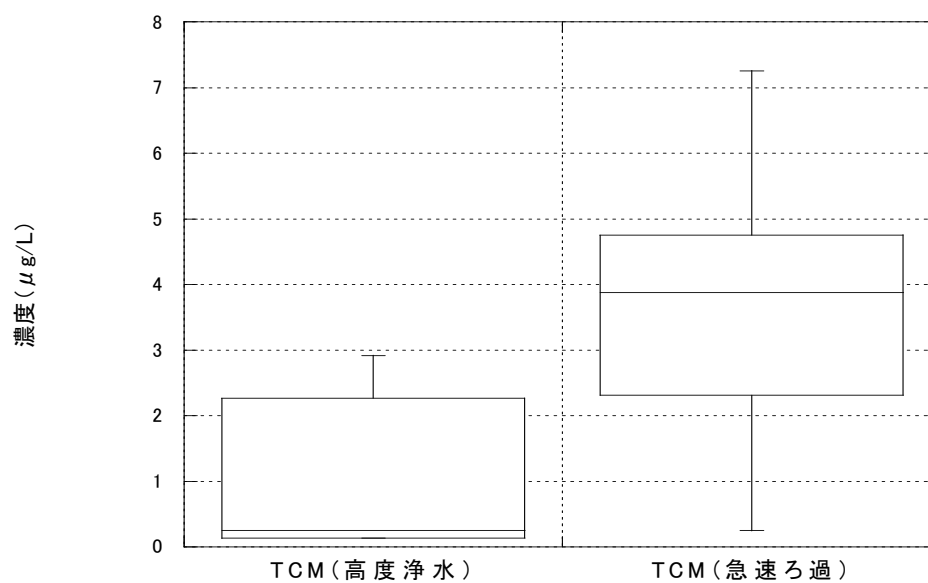


図 5-5 高度浄水処理水と急速ろ過処理水の TCM 濃度の比較

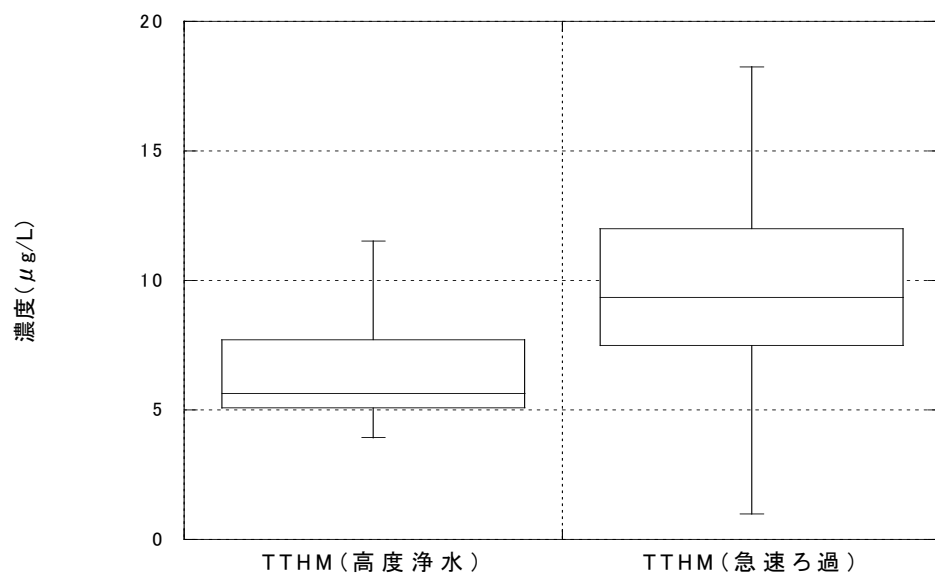


図 5-6 高度浄水処理水と急速ろ過処理水の TTHM 濃度の比較

5.3.4 室内空気中のトリハロメタンの濃度

5.3.4.1 浴室

入浴中の浴室の空気中からは、TCM は全住居から検出され、BDCM および DBCM は、いずれも 30 軒中 29 軒、TBM は 25 軒で検出された。集計結果を表 5-7 および図 5-7 に示す。TCM 濃度の最大値は 178 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は 34.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 22.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。TTHM 濃度の最大値は 331 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は 73.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 56.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

表 5-7 浴室の空気中のトリハロメタンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 項目 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|------|
| TCM | 178 | 34.0 | 22.2 | 1.04 |
| BDCM | 104 | 25.5 | 19.1 | 0.05 |
| DBCM | 44.4 | 13.9 | 11.6 | 0.05 |
| TBM | 8.00 | 2.55 | 1.73 | 0.10 |
| TTHM | 331 | 73.4 | 56.5 | 1.24 |

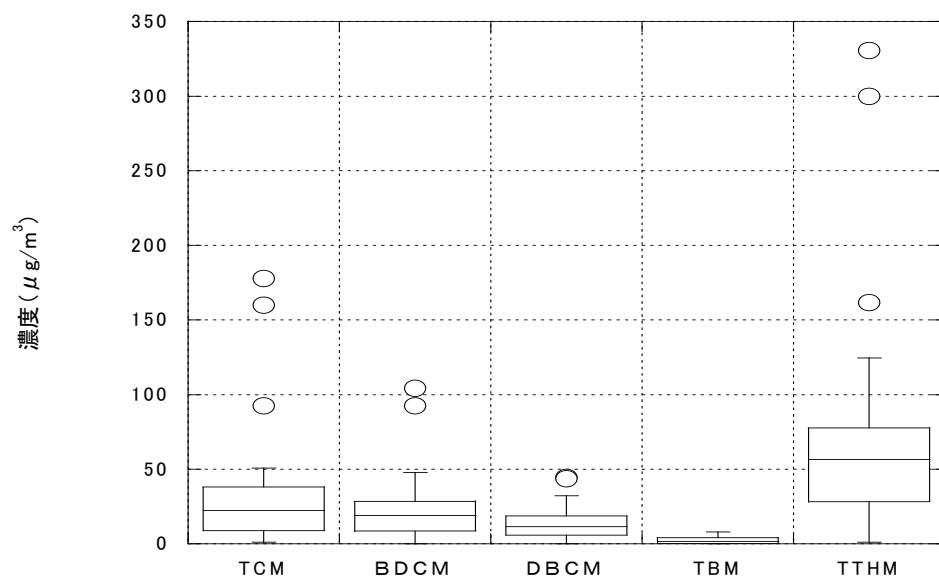


図 5-7 浴室の空気中のトリハロメタンの濃度

高度浄水処理水が供給されている住居と急速ろ過処理水が供給されている住居を区分して浴室の空気中のトリハロメタン濃度を集計し、表 5-6 に示した。中央値をみると、TCM、BDCM および TTHM では、高度浄水処理水の供給されている住居の方が濃度が低くなっており、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、TCM では有意な差がみられた（有意水準：1 %）。逆に、TBM では、高度浄水処理水の供給されている住居の方が濃度が高く、同じ検定を行ったところ有意な差が見られた（有意水準：1 %）。

表 5-8 浄水処理の違いによるトリハロメタンの浴室空気中の濃度の比較 (μg/m³)

| 項目 | 高度浄水処理水 | | | | 急速ろ過処理水 | | | |
|-------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
| TCM** | 20.3 | 9.77 | 6.67 | 3.00 | 178 | 42.8 | 33.2 | 1.04 |
| BDCM | 22.0 | 12.0 | 11.5 | 6.00 | 104 | 30.4 | 23.0 | 0.05 |
| DBCM | 27.7 | 16.0 | 14.5 | 9.00 | 44.4 | 13.2 | 9.56 | 0.05 |
| TBM** | 8.00 | 5.16 | 4.50 | 2.44 | 7.01 | 1.60 | 0.87 | 0.10 |
| TTHM | 71.7 | 42.9 | 44.8 | 22.0 | 331 | 84.5 | 65.1 | 1.24 |

** : 1 %有意差有。

5.3.4.2 台所

調理を行っている際にサンプリングを行った台所の空気中からは、30 軒のうち、TCM は 26 軒、BDCM は 22 軒、DBCM は 26 軒、TBM は 19 軒で検出された。集計結果を表 5-9 および図 5-8 に示す。TCM 濃度の最大値は 9.68 μg/m³、平均値は 1.45 μg/m³、中央値は 0.76 μg/m³ であった。TTHM 濃度の最大値は 16.4 μg/m³、平均値は 3.00 μg/m³、中央値は 1.62 μg/m³ であった。

表 5-9 台所の空気中のトリハロメタンの濃度 (μg/m³)

| 項目 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|-------|
| TCM | 9.68 | 1.45 | 0.76 | 0.004 |
| BDCM | 4.89 | 0.87 | 0.44 | 0.01 |
| DBCM | 1.65 | 0.46 | 0.27 | 0.04 |
| TBM | 0.53 | 0.16 | 0.13 | 0.02 |
| TTHM | 16.4 | 3.00 | 1.62 | 0.29 |

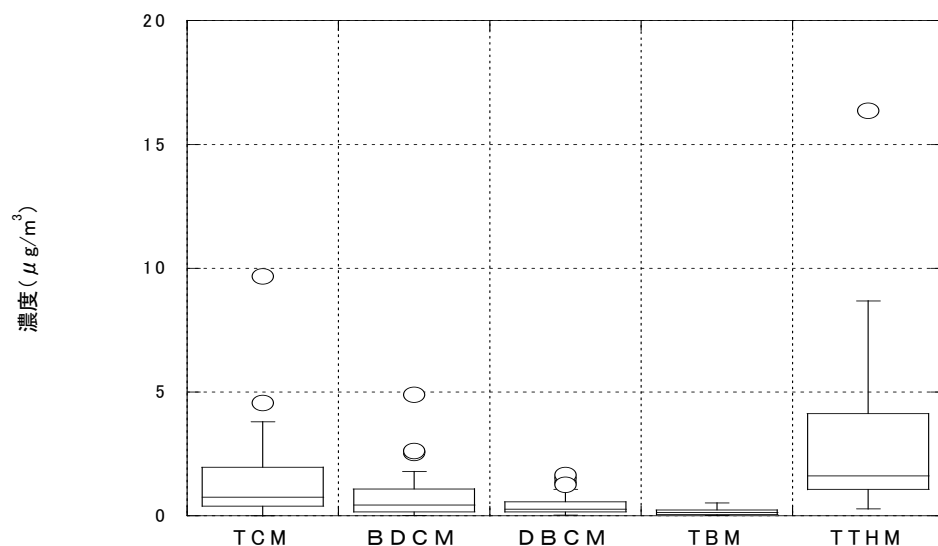


図 5-8 台所の空气中的トリハロメタンの濃度

高度浄水処理水が供給されている住居と急速ろ過処理水が供給されている住居を区分して台所の空气中的トリハロメタン濃度を集計し、表 5-10 に示した。TCM 等の各項目について、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったが、有意な差が見られたものはなかった（有意水準：5 %）。

表 5-10 浄水処理の違いによるトリハロメタンの台所空气中的の濃度の比較（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

| 項目 | 高度浄水処理水 | | | | 急速ろ過処理水 | | | |
|------|---------|------|------|------|---------|------|------|-------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
| TCM | 2.29 | 0.74 | 0.41 | 0.23 | 9.68 | 1.71 | 1.08 | 0.004 |
| BDCM | 2.59 | 0.70 | 0.30 | 0.02 | 4.89 | 0.93 | 0.60 | 0.01 |
| DBCM | 1.52 | 0.53 | 0.50 | 0.08 | 1.65 | 0.44 | 0.26 | 0.04 |
| TBM | 0.48 | 0.20 | 0.19 | 0.04 | 0.53 | 0.15 | 0.09 | 0.02 |
| TTHM | 5.58 | 2.18 | 1.27 | 0.56 | 16.4 | 3.24 | 1.74 | 0.29 |

5.3.4.3 居間

居間の空気中からは、30 軒のうち、TCM は 29 軒、BDCM は 20 軒、DBCM は 30 軒、TBM は 17 軒で検出された。集計結果を表 5-11 および図 5-9 に示す。TCM 濃度の最大値は $1.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。TTHM 濃度の最大値は $3.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は $1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

表 5-11 居間の空気中のトリハロメタンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 項目 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|------|
| TCM | 1.75 | 0.68 | 0.49 | 0.01 |
| BDCM | 1.22 | 0.40 | 0.25 | 0.01 |
| DBCM | 0.78 | 0.24 | 0.18 | 0.03 |
| TBM | 0.21 | 0.07 | 0.05 | 0.03 |
| TTHM | 3.58 | 1.38 | 0.94 | 0.29 |

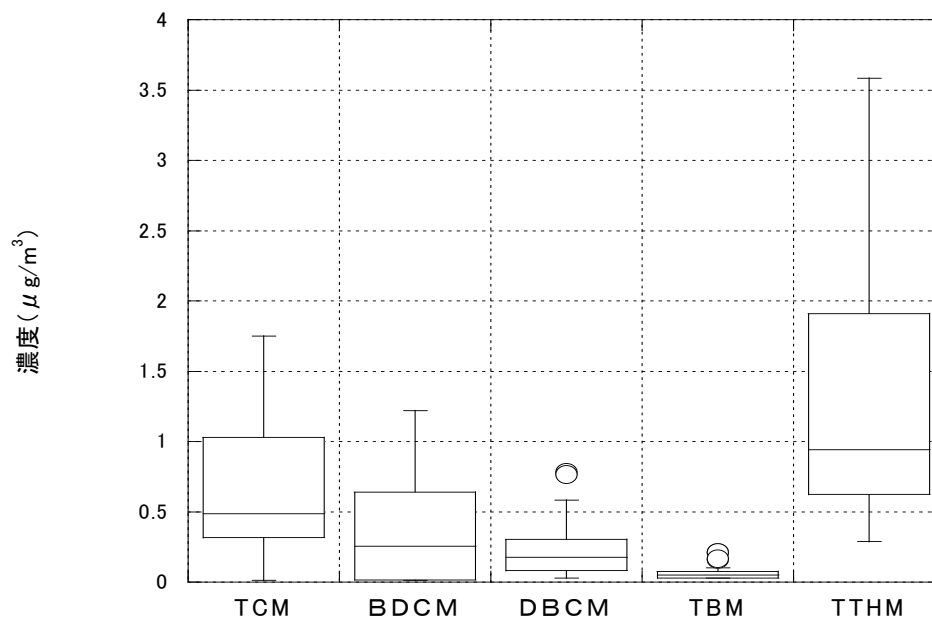


図 5-9 居間の空気中のトリハロメタンの濃度

高度浄水処理水が供給されている住居と急速ろ過処理水が供給されている住居を区分して居間の空気中のトリハロメタン濃度を集計し表 5-12 に示した。中央値をみると、TCM、BDCM および TTHM では、高度浄水処理水の供給されている住居の方が濃度が低くなっており、Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、TCM および BDCM では有意な差がみられた（有意水準：5 %）。逆に、TBM では、高度浄水処理水の供給されている住居の方が濃度が高く、同じ検定を行ったところ有意な差が見られた（有意水準：5 %）。

表 5-12 浄水処理の違いによるトリハロメタンの居間空気中の濃度の比較（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

| | 高度浄水処理水 | | | | 急速ろ過処理水 | | | |
|-------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
| TCM* | 0.64 | 0.38 | 0.36 | 0.25 | 1.75 | 0.80 | 0.55 | 0.01 |
| BDCM* | 0.67 | 0.18 | 0.06 | 0.01 | 1.22 | 0.48 | 0.34 | 0.01 |
| DBCM | 0.58 | 0.25 | 0.19 | 0.08 | 0.78 | 0.24 | 0.17 | 0.03 |
| TBM* | 0.17 | 0.10 | 0.08 | 0.03 | 0.21 | 0.06 | 0.03 | 0.03 |
| TTHM | 2.06 | 0.91 | 0.71 | 0.43 | 3.58 | 1.55 | 1.20 | 0.29 |

*：5 %有意差有。

浴室、台所および居間の濃度を比較すると、浴室の TTHM 濃度は、台所や居間と比べると、最大値で 20～92 倍、平均値で 25～53 倍、中央値で 35～60 倍と桁違いに大きな値を示した。

5.3.4.4 屋外

屋外の空気中からは、30 軒のうち、TCM は 30 軒、BDCM は 3 軒、DBCM は 11 軒、TBM は 1 軒で検出された。集計結果を表 5-13 および図 5-10 に示す。TCM 濃度の最大値は $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。TTHM 濃度の最大値は $0.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

表 5-13 屋外の空気中のトリハロメタンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 項目 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|------|
| TCM | 0.50 | 0.22 | 0.22 | 0.10 |
| BDCM | 0.14 | 0.02 | 0.01 | 0.01 |
| DBCM | 0.07 | 0.02 | 0.01 | 0.01 |
| TBM | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| TTHM | 0.57 | 0.29 | 0.29 | 0.15 |

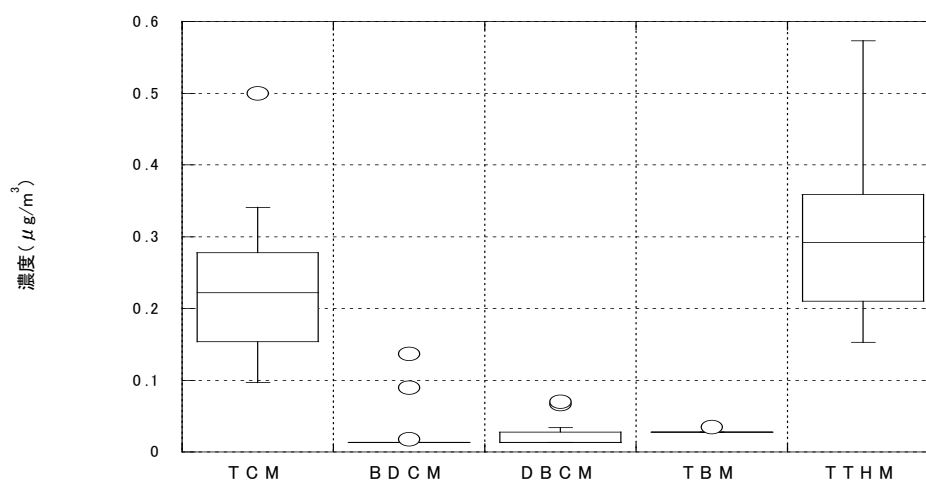


図 5-10 屋外の空気中のトリハロメタンの濃度

5.4 条件による違いの解析

トリハロメタンの浴室の空気中の濃度に大きな影響を与える条件としては、換気の有無およびシャワーの使用の有無が考えられる。このため、条件の違いによるトリハロメタンの濃度を比較した。

5.4.1 換気の有無による違い

換気の有無による浴室の空気中のトリハロメタンの濃度の違いをみるため、まず、「浴室の空気中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / 給水栓水中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)」を算出し、給水栓水中の濃度の影響を除いた上で、換気を行った浴室のデータと換気を行わなかった浴室のデータを比較した (表 5-14)。TCM 等全ての項目で、最大値、平均値、中央値ともに、換気なしの方が換気

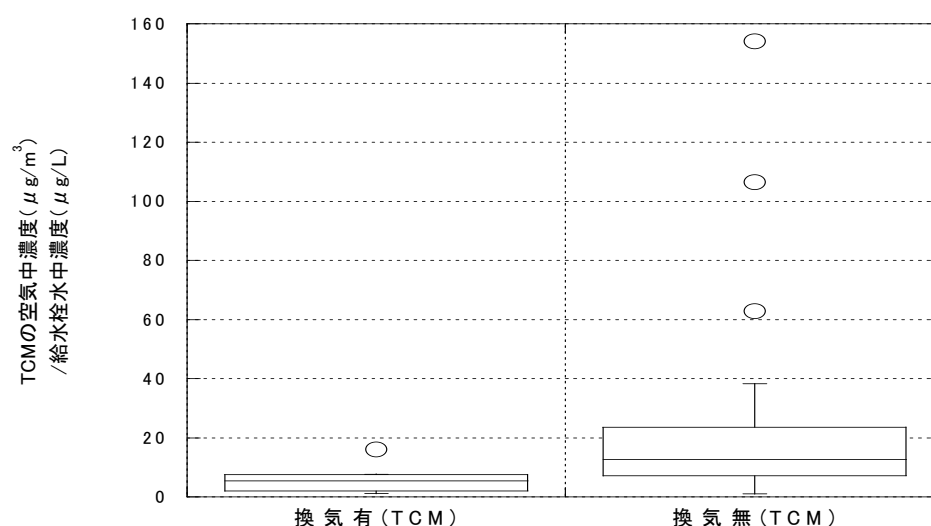
ありより大きな値を示した。換気なしでは換気ありに比べ中央値で 1.7～3.3 倍の値を示した。TCM および TTHM についての結果を図 5-11 および図 5-12 に示す。

Wilcoxon-Mann-Whitney 検定を行ったところ、浴室空気中のトリハロメタンは、BDCM 以外は、換気がある場合に比べ換気がない場合の方が有意に高かった（有意水準：1 % (TCM、TBM、TTHM)、5 % (BDCM)）。

表 5-14 換気の有無による「浴室の空気中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / 給水栓水中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)」の比較

| 項目 | 換気あり (n=10) | | | 換気なし (n=20) | | |
|--------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 |
| TCM** | 16.1 | 5.73 | 5.35 | 154 | 27.7 | 12.6 |
| BDCM | 18.5 | 5.71 | 3.99 | 24.2 | 8.79 | 6.87 |
| DBCM* | 11.8 | 4.41 | 3.33 | 33.9 | 9.14 | 7.61 |
| TBM** | 7.20 | 2.00 | 1.41 | 11.0 | 4.91 | 4.61 |
| TTHM** | 13.5 | 4.70 | 3.94 | 31.0 | 9.81 | 8.33 |

**：1 %有意差有、*：5 %有意差有。



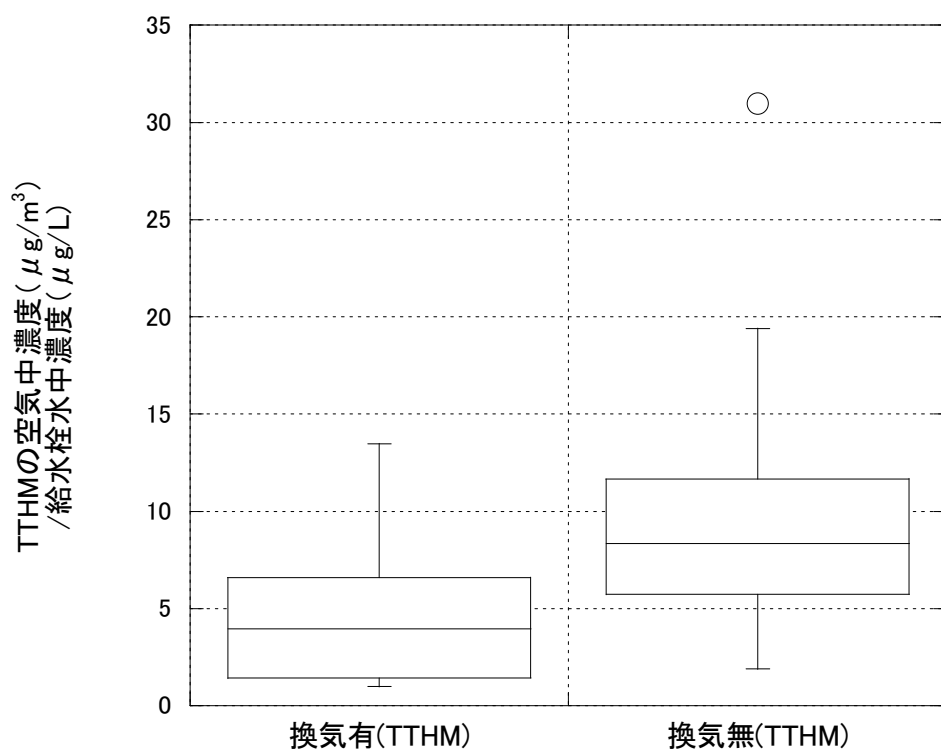


図 5-12 浴室の TTHM の空气中濃度/給水栓水中濃度の換気の有無による違い

5.4.2 シャワーの使用の有無による違い

シャワーの使用の有無による浴室の空气中のトリハロメタンの濃度の違いをみるため、まず、「浴室の空气中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / 給水栓水中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)」を算出し、給水栓水中の濃度の影響を除いた上で、シャワーを使用した浴室のデータとシャワーを使用しなかった浴室のデータを比較した(表 5-15)。

TCM および TTHM についての結果を図 5-13 および図 5-14 に示す。浴室空气中のトリハロメタンは、シャワーを使用した方が空气中の濃度が高くなる傾向がみられたが、Wilcoxon-Mann-Whitney 検定を行ったところ、シャワーの使用の有無による有意な差異は

なかった(有意水準: 5%)。

表 5-15 シャワーの使用の有無によるトリハロメタンの「浴室の空気中の濃度 (μg/m³) / 給水栓水中の濃度 (μg/L)」の比較

| | シャワーの使用あり (n=11) | | | シャワーの使用なし (n=19) | | |
|------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 |
| TCM | 154 | 29.8 | 11.3 | 106 | 15.0 | 7.57 |
| BDCM | 19.3 | 9.00 | 8.93 | 24.2 | 7.04 | 5.20 |
| DBCM | 24.6 | 8.55 | 6.69 | 33.9 | 6.99 | 4.42 |
| TBM | 11.0 | 4.38 | 2.63 | 10.2 | 3.68 | 2.09 |
| TTHM | 19.4 | 9.35 | 9.29 | 31.0 | 7.39 | 6.55 |

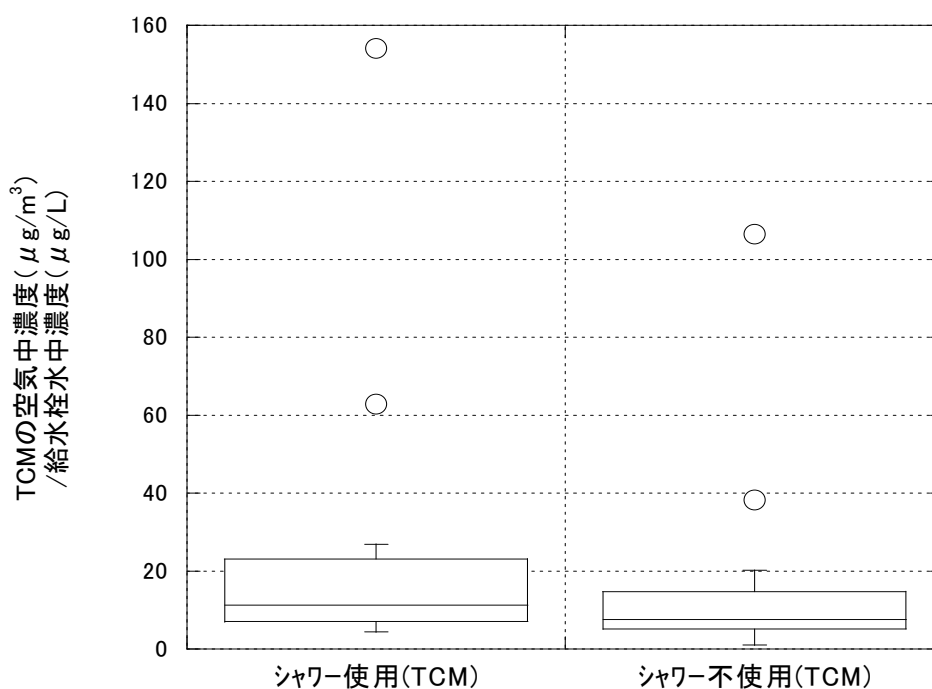


図 5-13 浴室の TCM の空気中濃度/給水栓中濃度のシャワーの使用の有無による違い

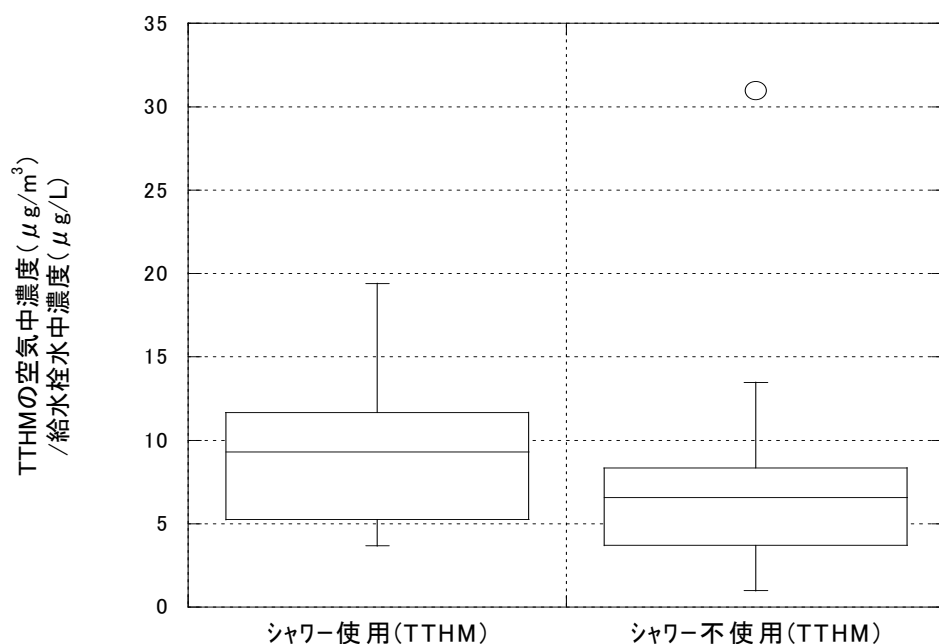


図 5-14 浴室の TTHM の空気中濃度/給水栓水中濃度のシャワーの使用の有無による違い

5.4.3 家屋の構造による違い

家屋が鉄筋構造か木造構造かの違いによる空気中のトリハロメタンの濃度の違いをみるため、「浴室の空気中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / 給水栓水中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)」を算出し、鉄筋構造と木造構造のデータを比較した (表 5-16)。

TCM および TTHM についての結果を図 5-15 および図 5-16 に示す。

浴室空気中のトリハロメタンは、家屋構造に関係なく、Wilcoxon-MannWhitney 検定を行っても、有意な差異はなかった (有意水準 : 5 %)。

表 5-16 家屋構造によるトリハロメタンの「浴室の空気中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / 給水栓水中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)」の比較

| 項目 | 鉄筋構造 (n=15) | | | 木造構造 (n=15) | | |
|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最大値 | 平均値 | 中央値 |
| TCM | 26.9 | 10.0 | 7.57 | 154 | 30.8 | 11.3 |
| BDCM | 19.3 | 7.41 | 5.80 | 24.2 | 8.11 | 6.81 |
| DBCM | 24.6 | 6.55 | 5.24 | 33.9 | 8.58 | 8.53 |
| TBM | 11.0 | 3.56 | 1.99 | 10.2 | 4.31 | 3.84 |
| TTHM | 19.4 | 7.21 | 5.81 | 31.0 | 9.00 | 8.23 |

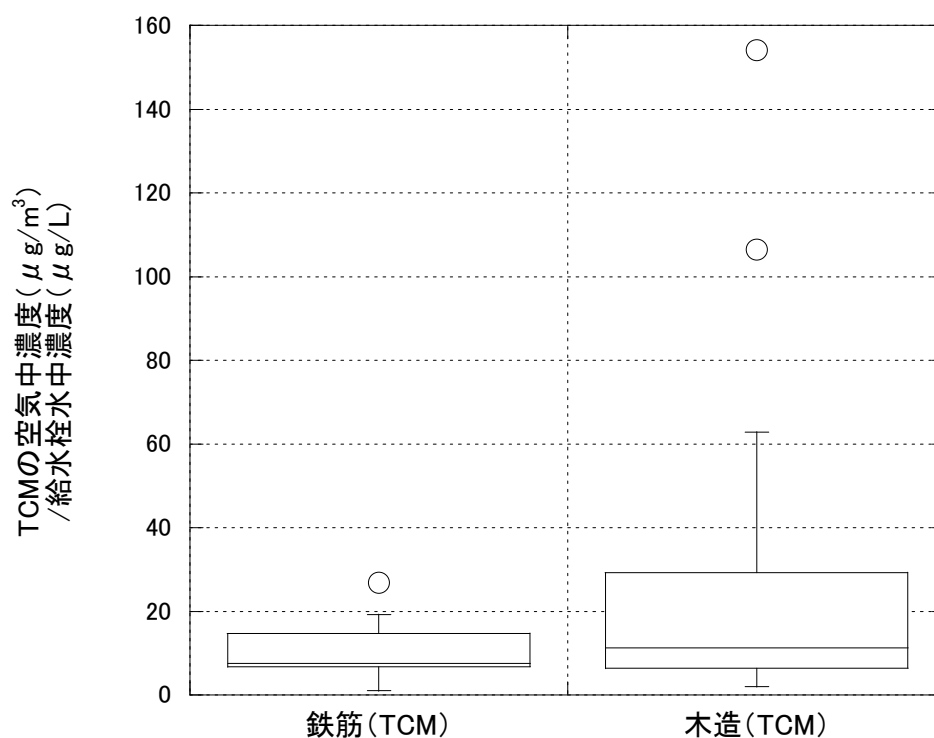


図 5-15 浴室の TCM の空気中濃度/給水栓水中濃度の家屋構造による違い

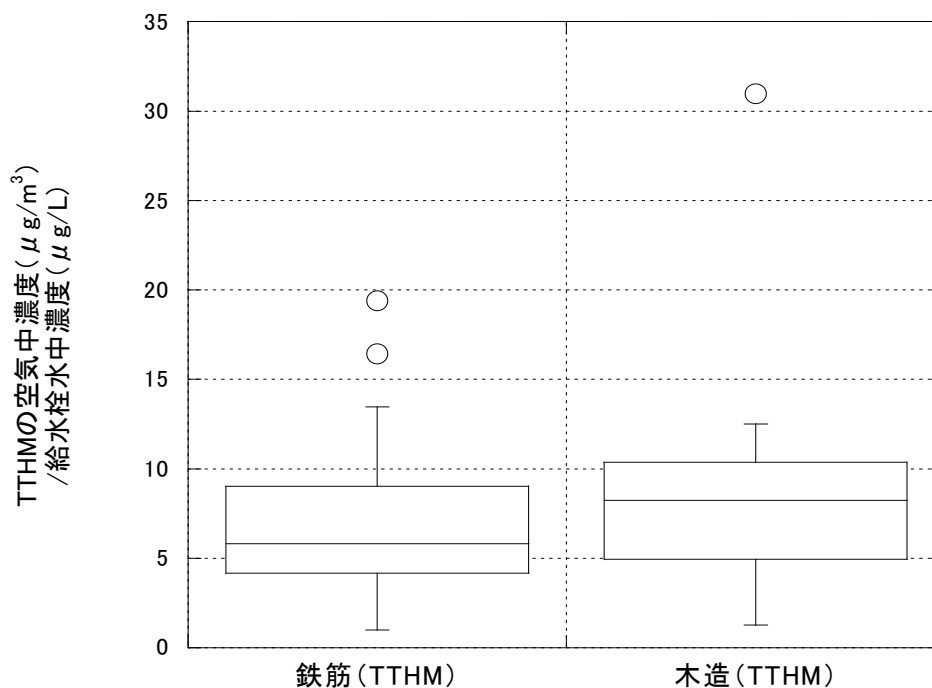


図 5-16 浴室の TTHM の空気中濃度/給水栓水中濃度の家屋構造による違い

5.5 水中濃度と空気中濃度の関係

今回測定を行った 30 軒は近畿地方に位置する。給水栓中の濃度は全国的に豊富なデータがあるため、浴室内のトリハロメタンの空気中濃度について全国的な傾向を推計するには、浴室の給水栓水中の濃度と空気中濃度の関係を知ることが有用となる。このため、30 軒のトリハロメタンの給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係を解析した。

TCM、BDCM および TTHM について、測定を行った 30 軒の給水栓水中の濃度と浴室の空気中濃度の関係を示したのが図 5-17～図 5-25 である。5.4.1 において浴室の空気中のトリハロメタンの濃度が換気の有無により大きく変化することがわかったことから、換気の有無別にも示した。

また、 y (浴室の空気中濃度) $= a + b x$ (給水栓水中の濃度) として、TCM 等の各項目別に回帰分析を実施したところ、 a および b の値は表 5-17 のようになった。なお、換気の有無別でも算定した。

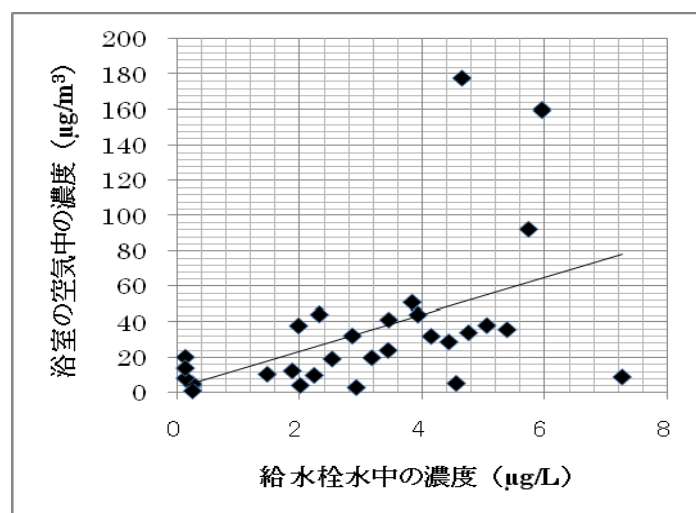


図 5-17 TCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (全体)

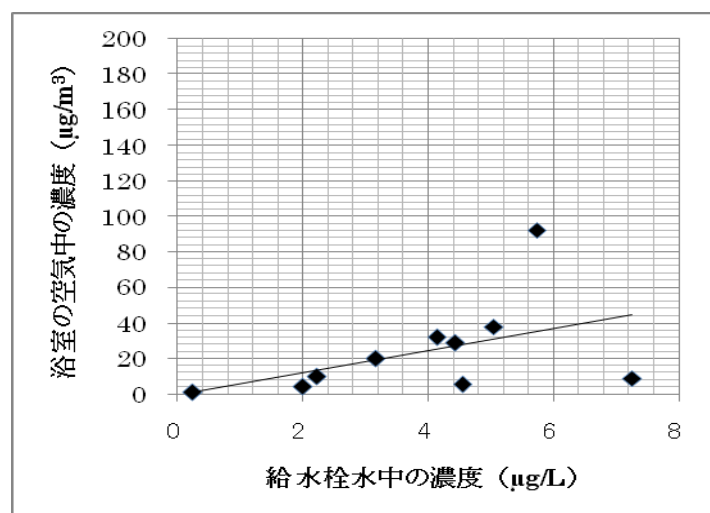


図 5-18 TCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気有)

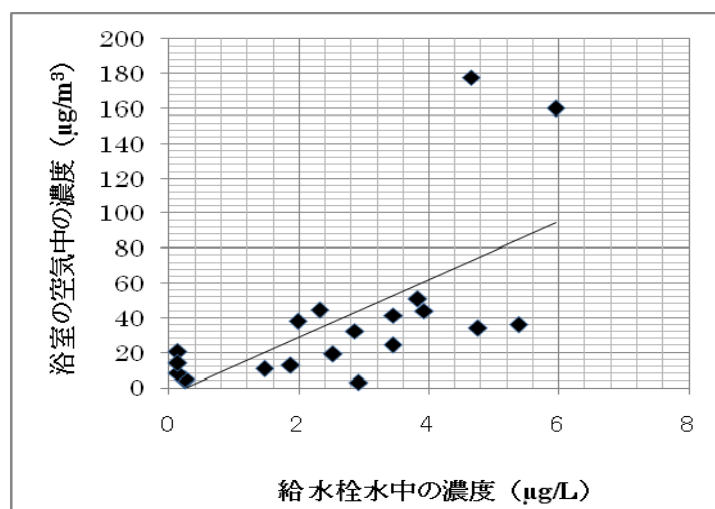


図 5-19 TCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気無)

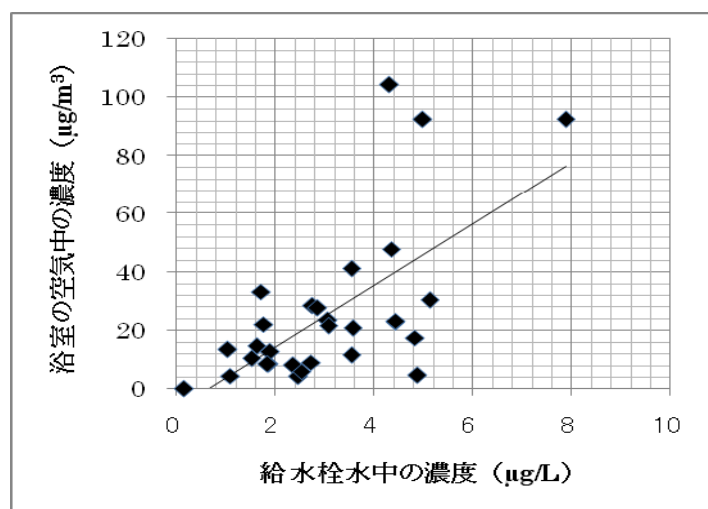


図 5-20 BDCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (全体)

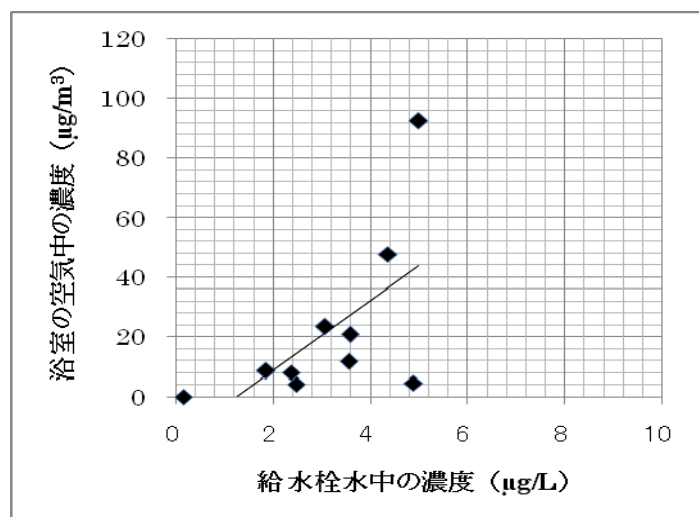


図 5-21 BDCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気有)

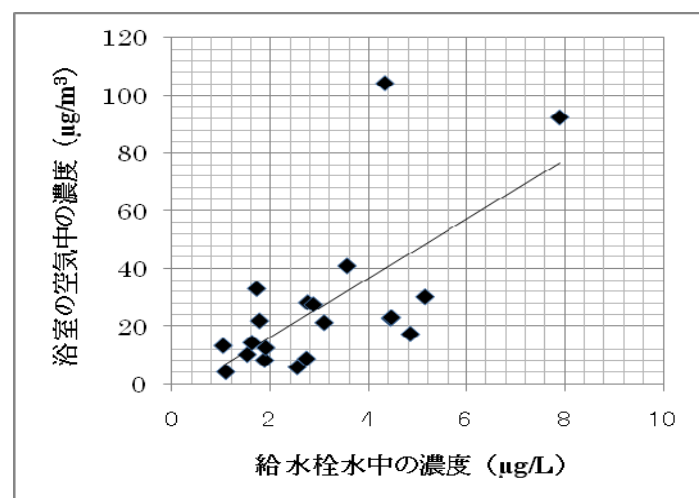


図 5-22 BDCM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気無)

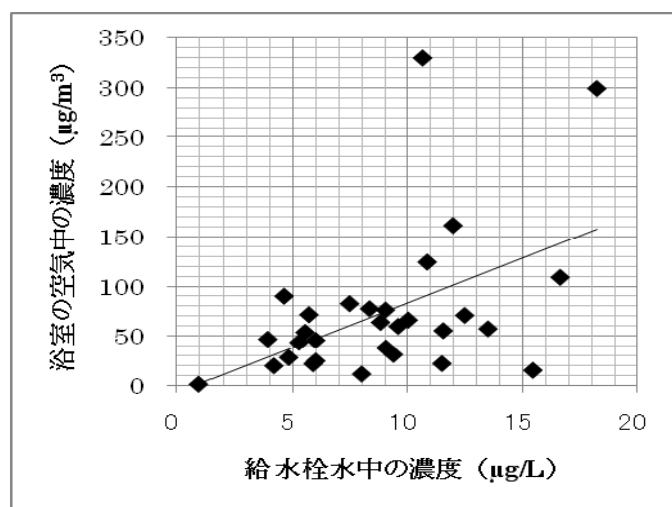


図 5-23 TTHM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (全体)

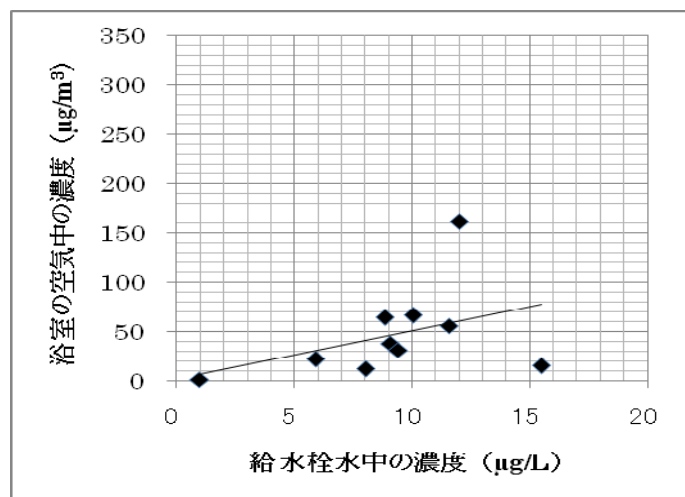


図 5-24 TTHM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気有)

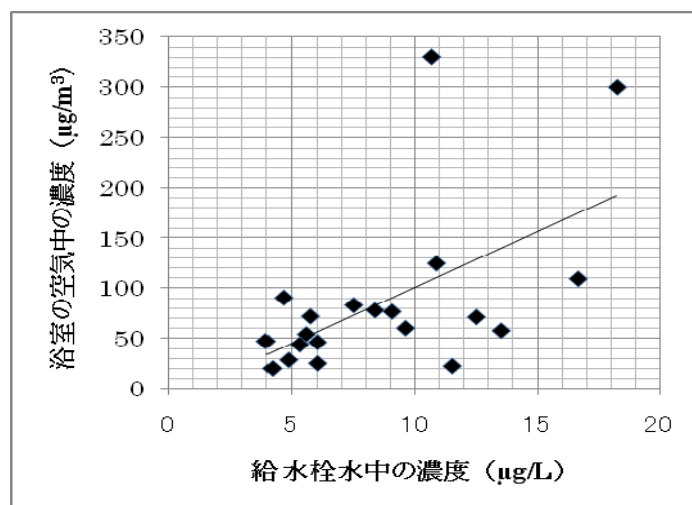


図 5-25 TTHM の給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の関係 (換気無)

表 5-17 給水栓水中の濃度と浴室の空气中濃度の回帰式

| 項目 | | a | b | 相関係数 r |
|------|-----|--------|------|--------|
| TCM | 全体 | 2.31 | 10.4 | 0.494 |
| | 換気有 | -0.23 | 6.26 | 0.466 |
| | 換気無 | -4.29 | 16.6 | 0.649 |
| BDCM | 全体 | -7.05 | 10.6 | 0.641 |
| | 換気有 | -14.3 | 11.6 | 0.612 |
| | 換気無 | -4.09 | 10.2 | 0.665 |
| DBCM | 全体 | 5.99 | 3.92 | 0.350 |
| | 換気有 | 3.83 | 1.92 | 0.293 |
| | 換気無 | 10.5 | 3.11 | 0.267 |
| TBM | 全体 | 1.25 | 1.76 | 0.594 |
| | 換気有 | -0.024 | 2.06 | 0.938 |
| | 換気無 | 2.13 | 1.39 | 0.494 |
| TTHM | 全体 | -6.66 | 9.03 | 0.484 |
| | 換気有 | 2.08 | 4.88 | 0.407 |
| | 換気無 | -9.78 | 11.1 | 0.554 |

5.6 気相曝露量の推計

以上の実測調査をもとに気相曝露量を推計した。推計には次式を用いた。

$$\text{気相曝露量} (\mu\text{g/day}) = \text{吸収率} \times \text{空気中濃度} (\mu\text{g/m}^3) \times \text{呼吸量} (\text{m}^3/\text{day}) \cdots \text{式(5.1)}$$

$$\text{入浴時の呼吸量} (\text{m}^3/\text{day}) = 15\text{m}^3 \times \text{入浴時間} (\text{hr}) / 24 (\text{hr/day}) \cdots \text{式(5.2)}$$

$$\text{台所在室の呼吸量} (\text{m}^3/\text{day}) = 15\text{m}^3 \times \text{在室時間} (\text{hr}) / 24 (\text{hr/day}) \cdots \text{式(5.3)}$$

$$\text{居間在室の呼吸量} (\text{m}^3/\text{day}) = 15\text{m}^3 \times 16 (\text{hr}) / 24 (\text{hr/day}) \cdots \text{式(5.4)}$$

吸収率は1とした。在室時間は、浴室および台所はサンプリング時間、居間は16時間とした。また、1日の呼吸量は 15m^3 とした。なお、入浴は1日1回とした。

居間の空気中濃度の測定は研究協力者の協力を容易にすることから夜間を中心に12～15時間行ったため、昼間の住居で過ごす者の曝露量とは異なる可能性がある。

推計を行った結果を表5-18に示す。入浴における中央値は、TCM $4.73 \mu\text{g/day}$ 、BDCM $3.51 \mu\text{g/day}$ 、DBCM $3.00 \mu\text{g/day}$ 、TBM $0.308 \mu\text{g/day}$ 、TTHM $11.8 \mu\text{g/day}$ であった。台所における中央値は、TCM $0.367 \mu\text{g/day}$ 、BDCM $0.179 \mu\text{g/day}$ 、DBCM $0.119 \mu\text{g/day}$ 、TBM $0.0388 \mu\text{g/day}$ 、TTHM $0.697 \mu\text{g/day}$ であった。居間における中央値は、TCM $4.86 \mu\text{g/day}$ 、BDCM $2.55 \mu\text{g/day}$ 、DBCM $1.75 \mu\text{g/day}$ 、TBM $0.519 \mu\text{g/day}$ 、TTHM $9.40 \mu\text{g/day}$ であった。

浴室、台所および居間の合計では、TCMは、最大値 $45.3 \mu\text{g/day}$ 、平均値 $15.7 \mu\text{g/day}$ 、中央値 $12.7 \mu\text{g/day}$ 、BDCMは、最大値 $25.7 \mu\text{g/day}$ 、平均値 $10.1 \mu\text{g/day}$ 、中央値 $8.95 \mu\text{g/day}$ 、DBCMは、最大値 $19.7 \mu\text{g/day}$ 、平均値 $5.94 \mu\text{g/day}$ 、中央値 $4.54 \mu\text{g/day}$ 、TBMは、最大値 $5.08 \mu\text{g/day}$ 、平均値 $1.36 \mu\text{g/day}$ 、中央値 $0.893 \mu\text{g/day}$ 、TTHMは、最大値 $92.9 \mu\text{g/day}$ 、平均値 $32.8 \mu\text{g/day}$ 、中央値 $28.3 \mu\text{g/day}$ であった。

浴室、台所および居間別にTCM、BDCM、DBCM、TBMおよびTTHMの曝露量を図5-26から図5-30に示した。居間は、空気中の濃度は低いものの、滞在時間が長いため、曝露量としては浴室と同等（TCMの場合）あるいは近い値（TTHMの場合）を示した。

表 5-18 トリハロメタンの気相曝露量 (µg/day)

| 項目 | 場所 | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|----|-------|--------|--------|--------|
| TCM | 浴室 | 30.0 | 8.15 | 4.73 | 0.125 |
| | 台所 | 3.33 | 0.698 | 0.367 | 0.000 |
| | 居間 | 17.5 | 6.85 | 4.86 | 0.139 |
| | 合計 | 45.3 | 15.7 | 12.7 | 3.56 |
| BDCM | 入浴 | 19.0 | 5.69 | 3.51 | 0.0175 |
| | 台所 | 2.32 | 0.475 | 0.179 | 0.000 |
| | 居間 | 12.2 | 3.97 | 2.55 | 0.139 |
| | 合計 | 25.7 | 10.1 | 8.95 | 0.168 |
| DBCM | 入浴 | 11.9 | 3.28 | 3.00 | 0.0175 |
| | 台所 | 2.36 | 0.266 | 0.119 | 0.000 |
| | 居間 | 7.80 | 2.40 | 1.75 | 0.278 |
| | 合計 | 19.7 | 5.94 | 4.54 | 0.435 |
| TBM | 入浴 | 2.92 | 0.605 | 0.308 | 0.0351 |
| | 台所 | 0.745 | 0.0782 | 0.0388 | 0.000 |
| | 居間 | 2.12 | 0.675 | 0.519 | 0.278 |
| | 合計 | 5.08 | 1.36 | 0.893 | 0.335 |
| TTHM | 入浴 | 58.0 | 17.5 | 11.8 | 0.451 |
| | 台所 | 7.38 | 1.52 | 0.697 | 0.000 |
| | 居間 | 35.8 | 13.8 | 9.40 | 2.88 |
| | 合計 | 92.9 | 32.8 | 28.3 | 4.50 |

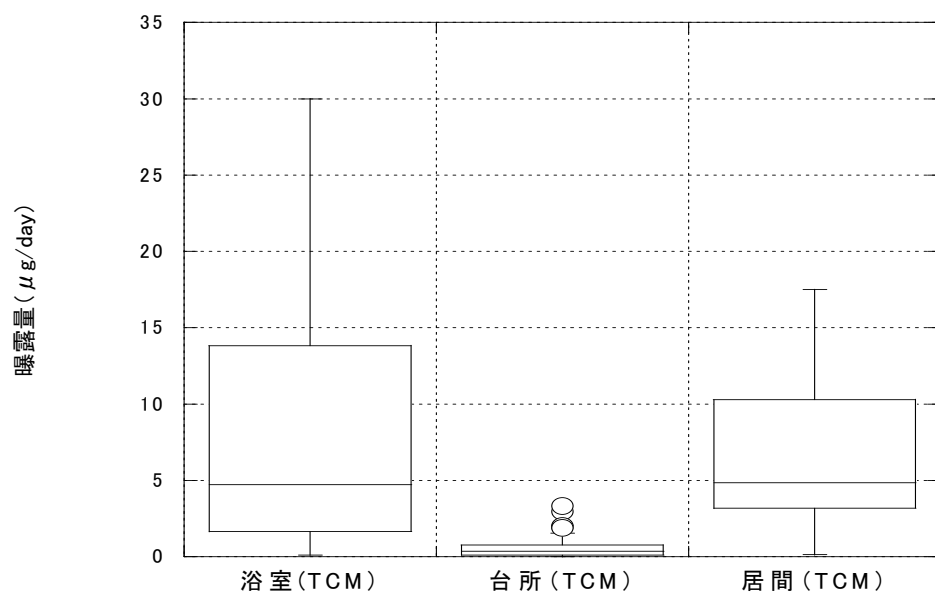


図 5-26 場所別の TCM の気相曝露量

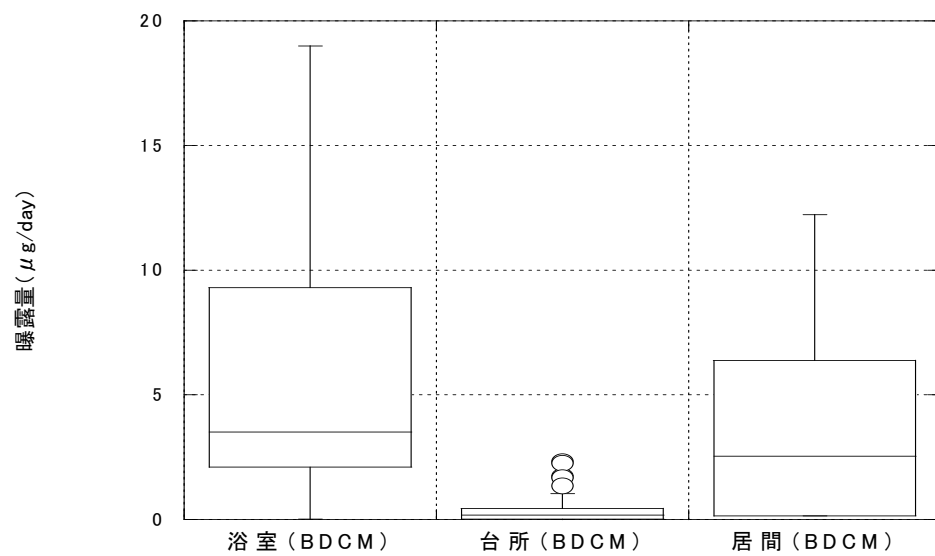


図 5-27 場所別の BDCM の気相曝露量

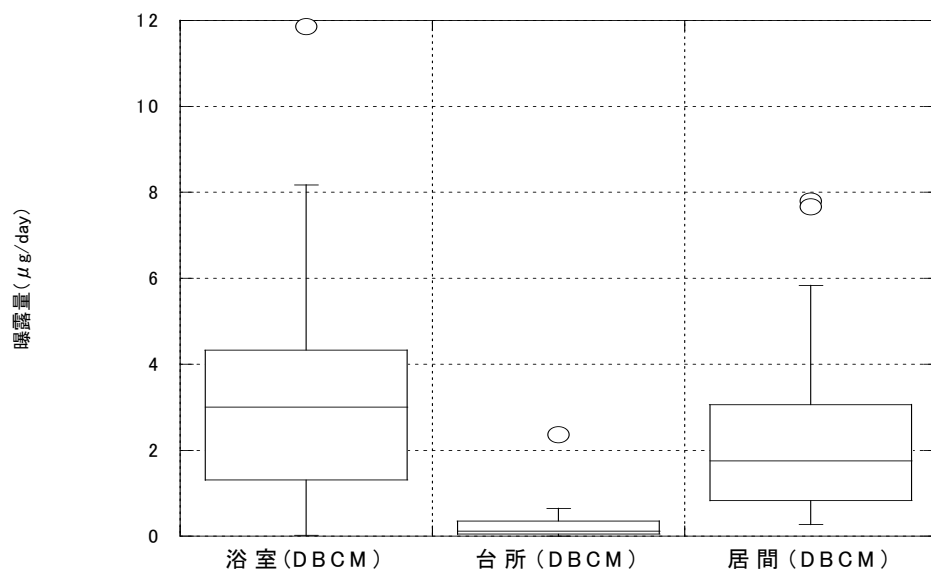


図 5-28 場所別の DBCM の気相曝露量

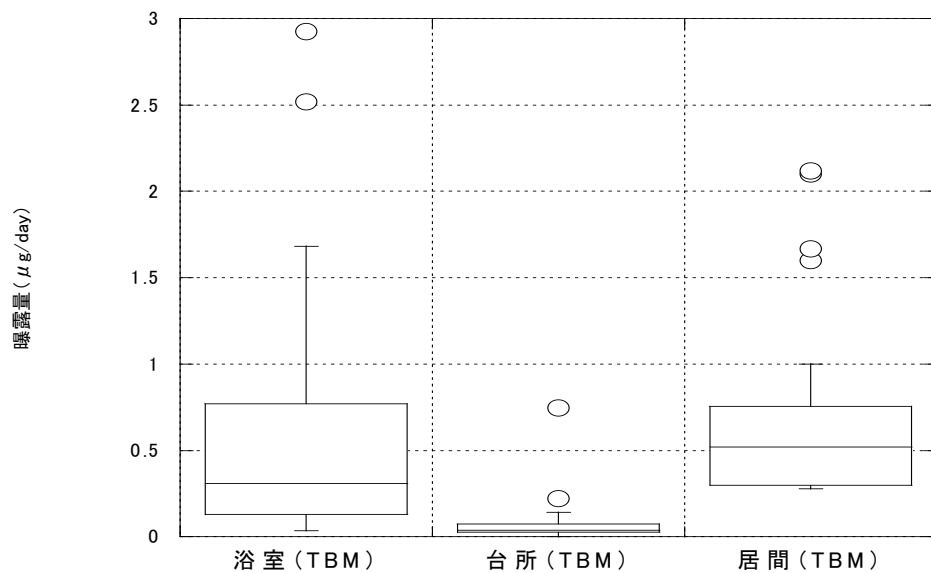


図 5-29 場所別の TBM の気相曝露量

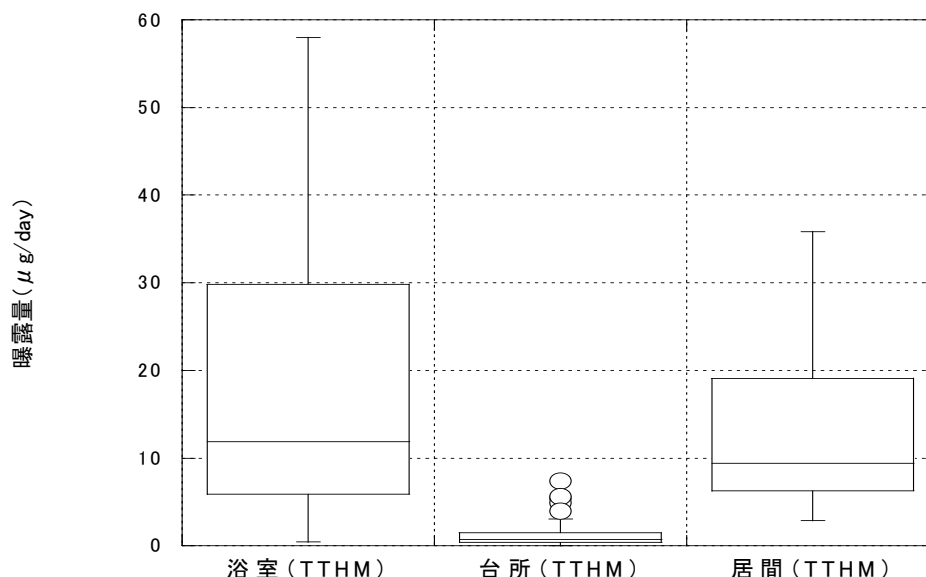


図 5-30 場所別の TTHM の気相曝露量

5.7 結語

我が国の一般住居におけるトリハロメタンの気相曝露の実態調査を行った。その結果、得られた主要な知見を以下に記す。

- (1) 平成 17 年 11 月から平成 18 年 12 月の間に、浴室、居間、台所および屋外の空気並びに給水栓水のトリハロメタンについて、近畿地方の延べ 30 軒の一般住居において測定を行った結果、給水栓水中の TTHM の濃度は、最大値 18.3 $\mu\text{g/L}$ 、平均値 8.87 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 8.95 $\mu\text{g/L}$ であった。空気中の TTHM の濃度は、浴室において最大値 331 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 73.4 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 56.5 $\mu\text{g/m}^3$ であり、台所において最大値 16.4 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 3.00 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 1.62 $\mu\text{g/m}^3$ であり、居間において最大値 3.58 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 1.38 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 0.94 $\mu\text{g/m}^3$ であった。台所や居間と比べると、浴室の濃度が最大値で 20～92 倍、平均値で 24～53 倍、中央値で 35～60 倍と桁違いに大きな値を示した。
- (2) 換気を行った場合と行わなかった場合で、浴室の空気中濃度について、給水栓水中の濃度で除して標準化して比較したところ、換気を行っていない場合は、換気を行った場合と比べ、項目別にみると空気中濃度の中央値で 1.7～3.3 倍高く、BDCM 以外は有意な差

異があった。

- (3) シャワーを使用した場合と使用しなかった場合で、浴室の空气中濃度について、給水栓水中の濃度で除して標準化して比較したところ、シャワーを使用した場合は、使用しなかった場合と比べ、物質項目別にみると空气中濃度の中央値は 1.3～1.7 倍高かったが、有意な差異はなかった。また、家屋構造が鉄筋か木造かでは有意な差異はなかった。
- (4) 全国的に豊富なデータがある給水栓水中のトリハロメタンの濃度を利用して、浴室の空气中濃度の全国的な推計を行うことを念頭に、今回測定を行いデータを得た給水栓水中の濃度と浴室の空气中濃度の回帰分析を行い、各項目別に回帰式を得た。
- (5) 今回の測定により得られたデータをもとに、トリハロメタンの気相曝露量の推定を行ったところ、TTHM は最大値 92.9 $\mu\text{g/day}$ 、平均値 32.8 $\mu\text{g/day}$ 、中央値 28.3 $\mu\text{g/m}^3$ であり、TCM は最大値 45.3 $\mu\text{g/day}$ 、平均値 15.7 $\mu\text{g/day}$ 、中央値 12.7 $\mu\text{g/day}$ であった。また、屋内環境におけるトリハロメタンの曝露量は、浴室が最も大きかった。居間の空气中濃度は低かったが、在室時間が長いため、曝露量は浴室に近いものとなった。

参考文献

- 1) USEPA: Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, pp.636-641, 1998

第6章 トリハロメタンの経路別の曝露量の評価

6.1 本章の目的

第4章では、トリハロメタンの人への曝露を検討する際に考慮すべき経路を整理し、第5章では、特に知見が不足している我が国における入浴時等の一般家庭におけるトリハロメタンの気相曝露量を実測調査により明らかにした。第6章では、食品の摂取による曝露、大気汚染による曝露等、その他の曝露経路によるトリハロメタンの曝露量について文献調査により推計し、さらに、第5章の実測調査により得られた知見と合わせて、トリハロメタンの人への曝露量に関してとりまとめ、評価を行い、トリハロメタンの水道水水質基準の検討に必要な飲用および水道水の寄与率について考察する。

6.2 水道水の飲用による曝露量

6.2.1 推計方法

飲用による曝露量は式(6.1)により求めることができる。

飲用曝露量 ($\mu\text{g/day}$) = 吸収率 \times 水中濃度 ($\mu\text{g/L}$) \times 水摂取量 (L/day) ……式(6.1)

吸収率は1、水摂取量は2 L/day とした。

なお、水摂取量については、花王株式会社により平成17年11月～12月に、首都圏在住の20～59歳のサラリーマンおよびOL800人を対象として、1日に摂取した全ての飲みものを日記形式で記入する調査が実施されている⁹⁾。その結果では、平日1日当たりの飲みものの摂取量の平均は、男性1,553 mL/day、女性1,486 mL/dayであり、男女とも6割以上が1,000 mL～2,000 mLの範囲であった。また、2,000 mL以上であった者は、男性19.4%、女性8.9%であった。水・お茶が飲みものの摂取量に占める割合は、男性43.0%、女性49.0%であり、男性668 mL、女性666 mLであった。

水中濃度は、①第5章で述べた研究において、各家庭の給水栓から2回採取した水サンプルの濃度の平均値、②全国の水道事業体で測定された値を用いた。

6.2.2 結果

6.2.2.1 本研究で得た実測値にもとづく推計

本研究で実測した水サンプルの水中濃度を式(6.1)にあてはめると、表6-1および図6-1のとおりとなる。

TCMの飲用摂取量は、最大値14.5 $\mu\text{g/day}$ 、平均値6.07 $\mu\text{g/day}$ 、中央値6.09 $\mu\text{g/day}$

であり、TTHM の飲用摂取量は、最大値 36.5 $\mu\text{g/day}$ 、平均値 17.7 $\mu\text{g/day}$ 、中央値 17.9 $\mu\text{g/day}$ であった。

表 6-1 トリハロメタンの飲用曝露量 ($\mu\text{g/day}$)

| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|------|
| TCM | 14.5 | 6.07 | 6.09 | 0.26 |
| BDCM | 15.8 | 6.16 | 5.61 | 0.30 |
| DBCM | 8.34 | 4.05 | 3.88 | 0.67 |
| TBM | 7.65 | 1.47 | 0.73 | 0.50 |
| TTHM | 36.5 | 17.7 | 17.9 | 1.97 |

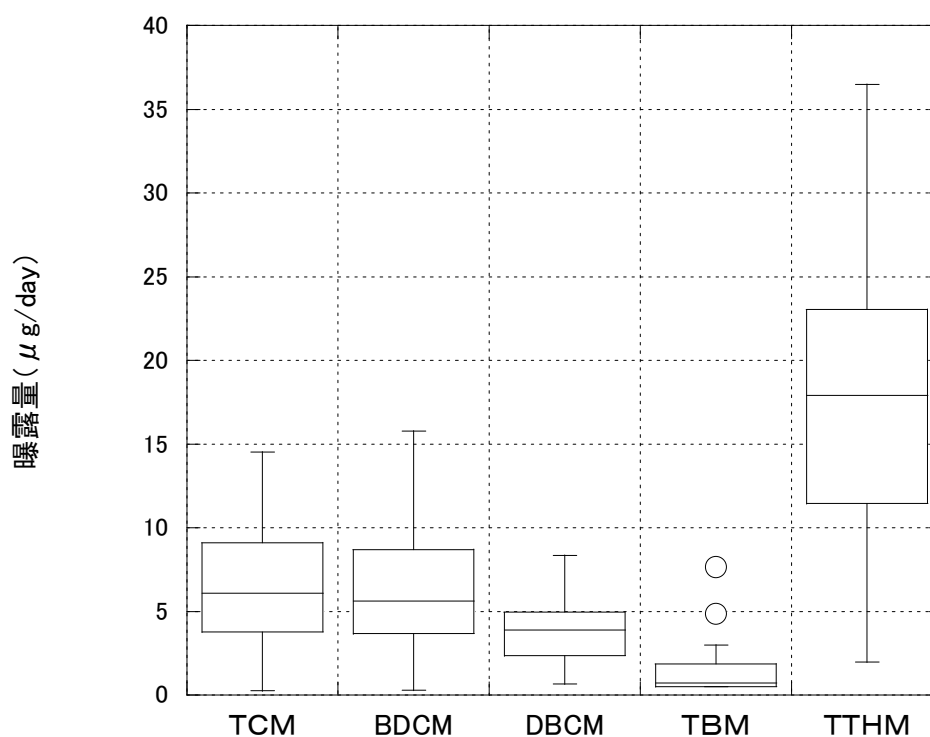


図 6-1 トリハロメタンの飲用曝露量

6.2.2.2 全国の水道事業者における測定値にもとづく推計

平成 17 年度の全国の水道事業者の測定値について、各測定地点の年間最大値の最大値と

上位から 5%の値、各測定地点の年間平均値の最大値と上位から 5%の値および大都市の水道の代表的なものとして東京都の給水栓水（東品川）の年間平均値を示したのが表 6-2 である²⁾³⁾。

これらについて、式(6.1)にあてはめ、飲用曝露量を計算すると表 6-3 のとおりとなる。平成 17 年度の各測定地点の年間平均値の全国の最大値は、TCM 106 µg/day、TTHM 164 µg/day、年間平均値の全国の上位から 5%の値は、TCM 34 µg/day、TTHM 66 µg/day であった。また、東京都（東品川）の給水栓水では、TCM 4.4 µg/day、TTHM 15.4 µg/day であった。

表 6-2 平成 17 年度の全国の水道事業体におけるトリハロメタンの測定

結果（給水栓水等）²⁾³⁾ (µg/L)

| 項目 | 測定地点数 | 年間最大 値の最大 値 | 年間最大 値の上位 から 5%の 値 | 年間平均 値の最大 値 | 年間平均 値の上位 から 5%の 値 | 東京都(東 品川)給水 栓の年間 平均値 |
|------|-------|-------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| TCM | 5,833 | 68 | 29 | 53 | 17 | 2.2 |
| BDCM | 5,833 | 32 | 15 | 28 | 10 | 2.3 |
| DBCM | 5,833 | 100 | 20 | 80 | 10 | 2.3 |
| TBM | 5,832 | 58 | 7 | 39 | 4 | 0.9 |
| TTHM | 5,831 | 120 | 50 | 82 | 33 | 7.7 |

表 6-3 平成 17 年度の全国の水道事業体のトリハロメタンの測定結果をもとに推計した

トリハロメタンの飲用曝露量推計値 (µg/day)

| 項目 | 年間最大値 の最大値 | 年間最大値 の上位から 5%の値 | 年間平均値 の最大値 | 年間平均値 の上位から 5%の値 | 東京都(東品 川)給水栓の 年間平均値 |
|------|---------------|------------------------|---------------|------------------------|---------------------------|
| TCM | 136 | 58 | 106 | 34 | 4.4 |
| BDCM | 64 | 30 | 56 | 20 | 4.6 |
| DBCM | 200 | 40 | 160 | 20 | 4.6 |
| TBM | 116 | 14 | 78 | 8 | 1.8 |
| TTHM | 240 | 100 | 164 | 66 | 15.4 |

6.3 水道水の気相曝露量

6.3.1 推計方法

水道水の気相曝露量は式(5.1)により求めた。なお、吸収率は1とした。

本研究の実測調査にもとづく浴室、台所および居間におけるトリハロメタンの気相曝露量は、第5章5-6において示したところである。

しかしながら、本研究の実測調査の対象地域は近畿地方に限られるため、全国的な曝露量の推計を行うこととした。浴室の空气中濃度については、本研究の実測調査において給水栓水中の濃度と相関があったことから、全国の水道事業体における給水栓等で採取した試料の水中濃度にもとづいて、表5-15に示した回帰係数を用いて算定した。台所および居間の空气中濃度については、本研究の実測調査の結果、給水栓水中濃度との相関が明確でなかったため、第5章に示した本研究の実測調査の結果をそのまま用いた。ただし、以下に示すように在室時間については、できるだけ全国的あるいは詳細に実施された調査の結果を利用することとした。

呼吸量については、式(5.2)、式(5.3)および式(5.4)により、入浴時間、台所の在室時間および居間の在室時間から求めることができる。

入浴時間については、本研究の実測調査の対象者では、平均24.8分(最小4分、最大60分)であった。また、時事通信社¹⁾が平成14年11月に行った調査(20歳以上の男女2,000名を対象とし、1,369名から回答を得た。)では、全体の平均入浴時間は25.2分、男性の平均入浴時間は23.2分、女性の平均入浴時間は27.0分であった。男女とも、入浴時間が10分以上40分未満の人が88%程度であり、40分以上入浴する人は7%以下、1時間以上入浴する人は0.6%であった。東京ガス都市生活研究所⁴⁾が平成11年に行った調査(モニター約2万件の中から2,100件に質問紙を送付し、1,438件の回答を得た。)では、浴槽入浴の場合、浴室在室時間の平均は冬26分、夏21分(男性20分、女性23分)であった。30分までが約90%を占めたが、1時間程度の人もいた。年齢別では、10~20代の女性が約30分と長かった。10代の女性のシャワー使用時間は平均10分であった。シャワー入浴の場合、浴室在室時間の平均は冬15分、夏14分(男性13分、女性15分)であった。なお、2005年国民生活時間調査(NHK放送文化研究所)⁵⁾によると、入浴のみの時間は調査されていないが、洗顔・入浴・着替え・化粧など身のまわりの用事の時間(全員平均時間)は、男女別・年層別・平日土日別にみて、53分(男性・20代・平日)から1時間25分(女性・20代・日曜)の範囲であり、平均は1時間7~8分であった。以上により、入浴時間については、平均的な値として30分、最大値に相当する値として60分を用いて推計を行うこ

とした。

台所の在室時間については、本研究の実測調査では、各家庭の水の使用時間について調査票により調べており、その結果は、平均 13.6 分（最小 0 分、最大 70 分）であった。北浦⁶⁾は、10 軒の家庭においてシンクまわりでの台所作業を 3 日間終日録画し、留守が多かった 1 軒を除き台所での作業時間分析を行った。その結果、シンクまわりでの 1 日の総作業時間は、平均 199.5 分（最小 118 分、最大 312 分）、シンクでの洗浄時間（3 日間平均値）は、平均 50.1 分（最小 35.4 分、最大 75.3 分）、開栓時間（3 日間平均値）は、平均 47.4 分（最小 31.4 分、63.9 分）であり、シンク周りでの作業時間は、家族人数のような量的指標よりも、食品数等のような食生活の質的指標に強く影響を受けているとしている。以上により、台所の在室時間については、北浦の研究結果から、平均的な値として 200 分、最大値に相当するものとして 312 分を用いて推計を行うこととした。

家で過ごす時間（在宅時間）は、2005 年国民生活時間調査（NHK 放送文化研究所）⁵⁾によると、全体の平均で平日 15 時間 16 分、土曜 16 時間 41 分、日曜 17 時間 36 分であった。有職者、主婦、無職および学生の平日土曜日曜別では、平日の有職者が 13 時間 15 分が最短で、土曜の無職が 20 時間 18 分で最長であった。塩津ら⁷⁾は、平成 9 年に生活時間の調査を 3,867 人に対して行い、平日 1,812 人、休日 1,760 人から有効回答を得た。全体の平均で、在宅率は、平日 58 %（13.9 時間）、休日 77 %（18.5 時間）であった。居間での在室時間は、在宅時間から台所、浴室等の滞在時間を除く必要があるが、詳細なデータは見当たらないため、平均的な値として 16 時間、最大値に相当するものとして 24 時間を用いて推計を行うこととした。

6.3.2 推計結果

6.3.2.1 浴室における気相曝露量

全国の水道事業体が測定している水道水中のトリハロメタンの測定値をもとに、表 5-15 に示した回帰係数を用いて浴室の空気中の濃度を推計した結果を表 6-4 に示す。また、1 日の呼吸量を 15 m³、入浴時間を 30 分または 60 分として浴室における気相曝露量を推計したのが表 6-5 である。浄水工程等の水質管理が十分行われていると考えられる東京都内の給水栓水中のトリハロメタンの年間平均値に対応する気相曝露量（入浴時間 30 分）は、TCM で 7.87 µg/day、TTHM で 19.6 µg/day であったのに対し、全国の水道水中の年間平均値の最大値に対応する気相曝露量（入浴時間 30 分）は、TCM で 173 µg/day、TTHM で 229 µg/day となった。また、入浴時間を 60 分とすると、TCM で 346 µg/day、TTHM で 459 µg/day

となった。

表 6-4 水道水中濃度から推計した浴室におけるトリハロメタンの空気中濃度 (μg/m³)

| 項目 | 水道水中の 年間最大値 の最大値に 対応する空 気中濃度 | 水道水中の 年間最大値 の上位から 5%値に対応 する空気中 濃度 | 水道水中の 年間平均値 の最大値に 対応する空 気中濃度 | 水道水中の 年間平均値 の上位から 5%値に対応 する空気中 濃度 | 東京都(東品 川)の年間平 均値に対応 する空気中 濃度 |
|------|--|--|--|--|--|
| TCM | 710 | 304 | 554 | 179 | 25.2 |
| BDCM | 332 | 152 | 290 | 99.0 | 17.3 |
| DBCM | 398 | 84.4 | 320 | 45.2 | 15.0 |
| TBM | 103 | 13.6 | 69.9 | 8.29 | 2.83 |
| TTHM | 1,077 | 445 | 734 | 291 | 62.9 |

表 6-5 水道水中濃度から推計した浴室におけるトリハロメタンの気相曝露量 (μg/day)

| 項目 () 内は入浴 時間 | 水道水中の 年間最大値 の最大値に 対応する気 相曝露量 | 水道水中の 年間最大値 の上位から 5%値に対応 する気相曝 露量 | 水道水中の 年間平均値 の最大値に 対応する気 相曝露量 | 水道水中の 年間平均値 の上位から 5%値に対応 する気相曝 露量 | 東京都(東 品川)の年 間平均値 に対応す る気相曝 露量 |
|--------------------------|--|--|--|--|--|
| TCM (60 分間) | 443 | 190 | 346 | 112 | 15.7 |
| TCM (30 分間) | 222 | 95.0 | 173 | 56.0 | 7.87 |
| BDCM (60 分間) | 208 | 95.0 | 181 | 61.8 | 10.8 |
| BDCM (30 分間) | 104 | 47.5 | 90.5 | 30.9 | 5.42 |
| DBCM (60 分間) | 249 | 52.7 | 200 | 28.2 | 9.38 |
| DBCM (30 分間) | 124 | 26.4 | 100 | 14.1 | 4.69 |
| TBM (60 分間) | 64.6 | 8.48 | 43.7 | 5.18 | 1.77 |
| TBM (30 分間) | 32.3 | 4.24 | 21.8 | 2.59 | 0.886 |
| TTHM (60 分間) | 673 | 278 | 459 | 182 | 39.3 |
| TTHM (30 分間) | 337 | 139 | 229 | 91.0 | 19.6 |

6.3.2.2 台所における気相曝露量

本研究の実測調査で得られた台所におけるトリハロメタンの濃度の最大値、平均値および中央値に対して、台所の気相曝露量について、在室時間を平均値的なものとして 200 分および最大値の相当するものとして 312 分と設定して推計した結果を表 6-6 に示す。

台所の空气中濃度の中央値に対して、台所における在室時間 200 分での気相曝露量は、TCM で 1.59 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TTHM で 3.38 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、台所の空气中濃度の最大値に対して、台所における在室時間 312 分での気相曝露量は、TCM で 31.5 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TTHM で 53.2 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

表 6-6 台所におけるトリハロメタンの気相曝露量

| 項目 | | 台所の空气中 の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 台所の気相曝露量 (在室時間 200 分) ($\mu\text{g}/\text{day}$) | 台所の気相曝露量 (在室時間 312 分) ($\mu\text{g}/\text{day}$) |
|------|-----|--|--|--|
| TCM | 最大値 | 9.68 | 20.2 | 31.5 |
| | 平均値 | 1.46 | 3.03 | 4.73 |
| | 中央値 | 0.76 | 1.59 | 2.48 |
| BDCM | 最大値 | 4.89 | 10.2 | 15.9 |
| | 平均値 | 0.87 | 1.82 | 2.83 |
| | 中央値 | 0.44 | 0.923 | 1.44 |
| DBCM | 最大値 | 1.65 | 3.44 | 5.37 |
| | 平均値 | 0.47 | 0.969 | 1.51 |
| | 中央値 | 0.27 | 0.556 | 0.868 |
| TBM | 最大値 | 0.53 | 1.10 | 1.71 |
| | 平均値 | 0.16 | 0.342 | 0.533 |
| | 中央値 | 0.13 | 0.273 | 0.426 |
| TTHM | 最大値 | 16.4 | 34.1 | 53.2 |
| | 平均値 | 3.00 | 6.16 | 9.60 |
| | 中央値 | 1.62 | 3.38 | 5.28 |

6.3.2.3 居間における気相曝露量

本研究の実測調査で得られた居間におけるトリハロメタンの濃度の最大値、平均値および中央値に対して、居間の気相曝露量について、在室時間を平均的なものとして 16 時間および最大値に相当するものとして 24 時間と設定して推計した結果を表 6-7 に示す。

居間の空气中濃度の中央値に対して、居間における在室時間 16 時間での気相曝露量は、TCM で 4.86 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TTHM で 9.40 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、居間の空气中濃度の最大値に対して、居間における在室時間 24 時間での気相曝露量は、TCM で 26.3 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TTHM で 53.8 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

表 6-7 居間におけるトリハロメタンの気相曝露量

| 項目 | | 居間の空气中 の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 居間の気相曝露量 (在室時間 16hr) ($\mu\text{g}/\text{day}$) | 居間の気相曝露量 (在室時間 24hr) ($\mu\text{g}/\text{day}$) |
|------|-----|--|---|---|
| TCM | 最大値 | 1.75 | 17.5 | 26.3 |
| | 平均値 | 0.69 | 6.85 | 10.3 |
| | 中央値 | 0.49 | 4.86 | 7.29 |
| BDCM | 最大値 | 1.22 | 12.2 | 18.3 |
| | 平均値 | 0.40 | 3.97 | 5.95 |
| | 中央値 | 0.26 | 2.55 | 3.82 |
| DBCM | 最大値 | 0.78 | 7.80 | 11.7 |
| | 平均値 | 0.24 | 2.40 | 3.60 |
| | 中央値 | 0.18 | 1.75 | 2.63 |
| TBM | 最大値 | 0.21 | 2.12 | 3.18 |
| | 平均値 | 0.07 | 0.675 | 1.01 |
| | 中央値 | 0.05 | 0.519 | 0.778 |
| TTHM | 最大値 | 3.58 | 35.8 | 53.8 |
| | 平均値 | 1.38 | 13.8 | 20.7 |
| | 中央値 | 0.94 | 9.40 | 14.1 |

6.4 食品経由の曝露量

6.4.1 食品経由の曝露量推計の意味と推計の方法

本研究の主な目的は、トリハロメタンの気相曝露の実態を明らかにすることであるが、食品由来の曝露量等他の経路による曝露量と比較してどの程度の比重を占めるかを知らなければ、水道水の水質基準の設定の際に使用される、トリハロメタンの曝露量全体に対する寄与率を算定することができない。これまで、水道水の水質基準の設定に当たって、食品経由の曝露量が大規模な調査により調べられたものとしてはホウ素の例があり、この調査結果をふまえ、現在のホウ素の水質基準は、水道水の寄与率を 40 %として設定している⁸⁾。

このため、食品中のトリハロメタンについて内外の調査事例の文献調査を行い、整理することとした。我が国の状況の把握を行うことを目的としているため、まず、我が国の調査研究事例を調査した。さらに、多くの食材において調査研究が実施されている海外の事例を調査した。

食品に含まれる物質の調査方法は、陰膳方式とマーケットバスケット方式に大別される。陰膳方式で実態調査が行われた場合には、個別食材中の濃度は不明なことが多いが、1 日分等の食事によるトリハロメタンの曝露量が実測した結果として示される。また、マーケットバスケット方式による実態調査が行われた場合には、個別の食品中のトリハロメタン濃度が測定され、既存の食材の摂取量調査の結果等により 1 日分等の食事によるトリハロメタンの曝露量の推計値が示される。

ここでは、国内の陰膳方式とマーケットバスケット方式による調査研究結果および海外の調査結果をとりまとめ、食品由来のトリハロメタンの曝露量の推計を行った。また、食品中のトリハロメタンの生成実験に関する研究や内閣府の食品安全委員会における検討状況について整理した。

6.4.2 我が国を対象とした食品中のトリハロメタンに関する調査研究事例

6.4.2.1 陰膳方式の調査研究結果

(1) 地方衛生研究所における調査研究

玉川ら（仙台市衛生研究所）⁹⁾は、昭和 61 年 7 月に 21 人の成人女性を対象に朝、昼、夜の 3 食分を陰膳方式により採取し、混合した後にトリハロメタンを分析した。その結果、TCM のみが全試料から検出され、一日摂取量は 3.38 µg～173.38 µg の範囲であった。幾何

平均値は 26.80 μg 、算術平均値は 45.40 μg であった。また、陰膳食の内容をもとに汚染原因の食品の推計を試みたところ、油脂量の明らかな 13 食品について TCM 濃度と油脂量に有意な相関性が認められた。

渡部ら（仙台市衛生研究所）¹⁰⁾は、仙台市在住の成年女子 3 名を対象に、空気、食事、飲料水経路による個人摂取量調査を行った。調査期間は平成 3 年 1 月 29 日から 31 日の 3 日間で、食事については、陰膳方式で試料は 1 日分を均一に混合した。TBM は検出されなかったが、TCM は 1.4~11.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、BDCM は 0.2~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、DBCM は 0.1~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲で全食事から検出された。空気、食事、飲料水の摂取経路別に摂取量を計算すると、それぞれ、47.4 %、27.0 %、25.6 %の割合であった。

佐藤ら（仙台市衛生研究所）¹¹⁾は、平成 5 年 11 月 29 日~12 月 6 日のうちの 3 日間、仙台市内の 5 家庭の主婦を対象に、食事、水道水の採取を行い分析した。食事は陰膳方式で 1 日分を、水道水は早朝に採取した。また、空気は 7 家庭を加え 12 家庭を調査対象とし、パッシブガスチューブ法を用いて、居間、台所、寝室、屋外の調査を行った。また、各家庭の主婦にパッシブガスチューブを携行してもらい、個人曝露量を調べた。1 日経口摂取量は、TCM 2.42~8.14 $\mu\text{g}/\text{day}$ （幾何平均値 6.17 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、算術平均値 6.73 $\mu\text{g}/\text{day}$ ）、BDCM 0.37~1.61 $\mu\text{g}/\text{day}$ （幾何平均値 0.71 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、算術平均値 0.84 $\mu\text{g}/\text{day}$ ）、DBCM 0.08~0.46 $\mu\text{g}/\text{day}$ （幾何平均値 0.15 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、算術平均値 0.20 $\mu\text{g}/\text{day}$ ）、TBM 0.27 μg （幾何平均値）であり、1 日経気道平均摂取量は、TCM 48 μg であった。経路別の寄与度を計算した結果、TCM では、総摂取量に対する経口摂取量は 11.4 %であった。水道水の食事への取り込みについて、各家庭の献立内容等から食事時の水の量が全て水道水であったと仮定したトリハロメタンの量と実測値を比較したところ、TCM では実測値の方が多い例があったが、BDCM および DBCM では全て計算値の方が多く、TCM は水以外の食品にも含まれていたと考えられた。TCM の空気中の濃度は、居間が 0.51（平均） \pm 0.34（標準偏差）ppb、台所が 0.56 \pm 0.46 ppb、寝室が 0.42 \pm 0.35 ppb、屋外が 0.20 \pm 0.09 ppb であり、個人曝露濃度は 0.53 \pm 0.25 ppb であった。

山田ら（仙台市衛生研究所）¹²⁾は、仙台市内の一般家庭の主婦 3 人を対象とし、平成 7 年 2 月に連続 7 日間、一日のすべての経口摂取物をホモジナイズして分析を行った。その結果、トリハロメタンのうち、TCM と BDCM はすべての試料から検出され、TCM は 1.16~16.62 ppb（幾何平均値 2.91 ppb）、BDCM は 0.18~1.34 ppb（幾何平均値 0.55 ppb）であった。DBCM は 21 試料中 19 試料から検出され、0.24~0.84 ppb（幾何平均値 0.35 ppb）であった。TCM は概ね 1~4 ppb の範囲にあり、2 試料がやや高かった（16.62 および 12.95 ppb）が、

原因は不明であった。一日摂取量は、TCMは2.20～35.40 µg/day（幾何平均値4.99 µg/day）、BDCMは0.29～2.32 µg/day（幾何平均値0.94 µg/day）、DBCМはnd～1.70 µg/day（幾何平均値0.59 µg/day）であった。分析を行った物質間の濃度の相関をみたところ、BDCMとDBCМとの間に強い正の相関が認められた一方で、TCMについてはそれらの2物質との相関が認められなかったことから、水道水以外の食品由来のTCMが含まれていたものと推定された。食事の汚染源を明らかにするため、食品の群別摂取量と物質濃度との相関を調べたところ、BDCMおよびDBCМについて嗜好品・菓子・調味料・その他と強い正の相関が認められたが、種々雑多な食品が含まれるため、由来を特定することはできなかった。また、TCMも献立内容との相関が認められず、原因食品を特定することはできなかった。

桑原ら（大阪府公衆衛生研究所）¹³⁾は、大阪府北部・中部・南部の3地点の家庭において、平成2年度から5年度の4年間にわたり、冬季の3日間、陰膳方式で食事試料を採取し、分析した。4年間の調査における1日あたりの摂取量は、TCMがnd～46.58 µg/day（幾何平均値5.46 µg/day、算術平均値7.54 µg/day）、BDCMがnd～3.53 µg/day（幾何平均値0.90 µg/day、算術平均値1.20 µg/day）、DBCМがnd～1.45 µg/day（幾何平均値0.36 µg/day、算術平均値0.45 µg/day）、TBMがnd～0.48 µg/day（幾何平均値0.16 µg/day、算術平均値0.19 µg/day）であった。

(2)環境省における調査研究

環境省（旧環境庁）¹⁴⁾において、平成3年度から平成13年度まで化学物質に関して媒体別の曝露量の調査（大気、室内空気、食事）が実施された。TCMの他、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパンについて同時に調査が実施された。ただし、平成11年度までの調査でTCM以外の物質は食事に関してほとんど不検出であったことから、平成12年度および13年度については、食事の調査が実施されたのはTCMのみである。

TCMについて、平成3年度から平成10年度まで、札幌市内、仙台市内、東京都内、金沢市内、長野市内、名古屋市内、神戸市内、高松市内および北九州市内の9地区で実施され、平成11年度および12年度は、金沢市内を除く8地区、平成13年度は、金沢市内および神戸市内を除く7地区で実施された。

各試料採取は、原則として秋期（9～11月）に実施され、室内空気および食事に関する調査は、各地区3世帯で実施された。食事試料については、同一人が1日に経口的に摂取するもの全て（飲料、間食を含む。）が陰膳方式により採取され、3日間連続で実施された。

TCM について、平成 3 年度から平成 13 年度までの各地区の食事による曝露量の算術平均値（3 世帯 3 日間の平均）を表 6-8 に示す。平成 3 年度から平成 13 年度までの各地区単位の TCM の食事（飲料水由来を含む。）による曝露量の平均値の最大値は 29 µg/day、各地区の算術平均値の平均値は 8.6 µg/day、各地区の幾何平均値の平均値は 6.5 µg/day であった。

平成 3 年度から平成 13 年度までの各世帯各調査日単位の食事（飲料水を含む。）中の TCM の濃度の分布を示したのが図 6-2 である。最大値は 52 µg/kg、算術平均値は 4.4 µg/kg、幾何平均値は 2.9 µg/kg であった。各世帯各調査日単位の食事の摂取量のデータは公表されていないため、全データに関する曝露量の算術平均値を濃度の算術平均値で除して、1

表 6-8 TCM の食事による曝露量の調査結果（µg/day）¹⁴⁾

| 年度 | 札幌 | 仙台 | 東京 | 金沢 | 長野 | 名古屋 | 神戸 | 高松 | 北九州 | 算術平均 | 幾何平均 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|
| 3 | 13 | 29 | 2.1 | 3.9 | 8.6 | 13 | 8.9 | 5.6 | 2.7 | 9.7 | 7.2 |
| 4 | 11 | 21 | 4.1 | tr | tr | 14 | 3.7 | 5.8 | 11 | 8.3 | 6.2 |
| 5 | 9.6 | 22 | 6.3 | 4.7 | 4.8 | 15 | 0.45 | 5.1 | 15 | 9.2 | 6.3 |
| 6 | 17 | 23 | 8.3 | 2.9 | 3.1 | 9.1 | tr | 3.7 | 4.2 | 8.0 | 5.1 |
| 7 | 8.5 | 12 | 9.6 | 4.1 | 6.8 | 25 | nd | 8.8 | 4.1 | 8.8 | 3.8 |
| 8 | 4.6 | 12 | tr | tr | 14 | 18 | 5.5 | 5.3 | 5.6 | 7.7 | 6.1 |
| 9 | 4.5 | 8.4 | 3.6 | 4.3 | 6.6 | 23 | 6.9 | 6.3 | 14 | 8.6 | 7.2 |
| 10 | 8.6 | 14 | 5.1 | 3.4 | 3.5 | 10 | 4.6 | 5.1 | 11 | 7.3 | 6.4 |
| 11 | 9.4 | 16 | 3.6 | － | tr | 10 | 7.7 | 11 | 4.8 | 8.2 | 6.9 |
| 12 | 28 | 16 | 4.9 | － | 7.3 | 7.9 | tr | 7.7 | 4.9 | 9.9 | 7.6 |
| 13 | 11 | 18 | 6.0 | － | 4.4 | 12 | － | 8.7 | 5.0 | 9.3 | 8.3 |

算術平均値の平均値：8.6、幾何平均値の平均値：6.5

注）各地の値は、個別データの算術平均値。nd は、全データが検出限界以下であること、tr は、検出された濃度の平均値が統一検出限界以下であることを示す。－ は調査が行われなかったことを示す。各地区の平均値を求める際、nd は検出限界の 1/2 として計算された¹⁴⁾。

日当たりの食事摂取量の平均を求めると 2.1 kg となった。各世帯各調査日単位の食事中濃度の上位のデータを示したのが表 6-9 である。一番右の欄には、食事中濃度にこの調査における平均的食事摂取量 2.1 kg を乗じて推計した曝露量を記載した。最大で 108 $\mu\text{g}/\text{day}$ となり、以下、67 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、63 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、52 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、42 $\mu\text{g}/\text{day}$ と続いている。

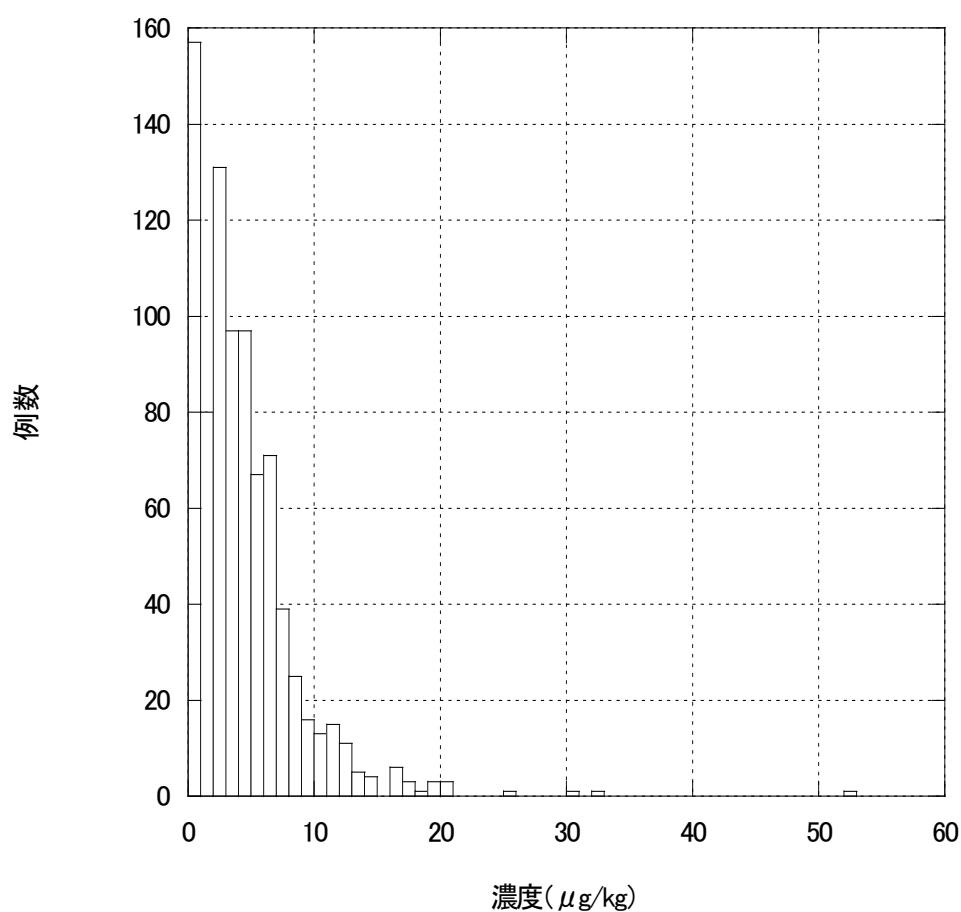


図 6-2 環境省の調査における食事中の TCM 濃度の分布 ¹⁴⁾

表 6-9 環境省の調査における TCM 濃度が高いデータ ¹⁴⁾

| 順位 | 調査年度 | 調査地区・世帯 | 調査日 | 濃度 (μg/kg) | 曝露量 (推計) (μg/day) |
|----|----------|---------|------|------------|-------------------|
| 1 | 平成 12 年度 | 札幌市・① | 2 日目 | 52 | 108 |
| 2 | 平成 12 年度 | 札幌市・① | 3 日目 | 32 | 67 |
| 3 | 平成 5 年度 | 名古屋市・① | 3 日目 | 30 | 63 |
| 4 | 平成 12 年度 | 札幌市・① | 1 日目 | 25 | 52 |
| 5 | 平成 4 年度 | 仙台市・② | 2 日目 | 20 | 42 |
| 5 | 平成 5 年度 | 仙台市・② | 2 日目 | 20 | 42 |
| 5 | 平成 8 年度 | 長野市・① | 3 日目 | 20 | 42 |
| 8 | 平成 3 年度 | 仙台市・② | 3 日目 | 19 | 40 |
| 8 | 平成 6 年度 | 仙台市・② | 2 日目 | 19 | 40 |
| 8 | 平成 5 年度 | 北九州市・② | 1 日目 | 19 | 40 |
| 11 | 平成 11 年度 | 仙台市・① | 1 日目 | 18 | 38 |
| 12 | 平成 6 年度 | 札幌市・③ | 2 日目 | 17 | 35 |
| 12 | 平成 6 年度 | 札幌市・③ | 3 日目 | 17 | 35 |
| 12 | 平成 8 年度 | 長野市・② | 2 日目 | 17 | 35 |
| 15 | 平成 3 年度 | 仙台市・① | 3 日目 | 16 | 33 |
| 15 | 平成 3 年度 | 仙台市・② | 1 日目 | 16 | 33 |
| 15 | 平成 3 年度 | 仙台市・② | 2 日目 | 16 | 33 |
| 15 | 平成 12 年度 | 仙台市・③ | 1 日目 | 16 | 33 |
| 15 | 平成 13 年度 | 仙台市・③ | 2 日目 | 16 | 33 |
| 15 | 平成 7 年度 | 名古屋市・① | 3 日目 | 16 | 33 |

注) 調査地区・世帯の①～③は世帯に付した番号。

調査は、各地区の各世帯で 3 日間にわたり行われた。

6.4.2.2 マーケットバスケット方式による研究

宮田ら（横浜市衛生研究所）¹⁵⁾は、昭和 63 年 6 月、マーケットバスケット方式により横浜市内で購入した 13 の食品群と水道水の計 14 群を試料として TCM 等の分析を行った。TCM および BDCM は、濃度にばらつきがあるものの全群から検出された。DBCМ は、水道水のほか食品製造時等に水道水を比較的多く使う群から検出され、水道水で最も高いことから、水道水由来と考えられた。一日摂取量を計算すると、TCM が 32.5 µg/day、BDCM が 3.8 µg/day、DBCМ が 0.6 µg/day であった。各群の寄与率については、TCM では、水道水が 51.7 %、1 群（米類）が 13.4 %、2 群（麦類、種子いも類）が 5.8 %、8 群（緑黄色野菜以外の野菜類）が 5.4 %、第 12 群（乳類）が 5.3 %、6 群（果実類）が 4.9 %であった。BDCM では、水道水が 87.8 %、第 1 群が 3.0 %、第 10 群（魚介類）が 2.0 %、第 12 群が 1.5 %であり、DBCМ では、水道水が 80.3 %、第 1 群が 9.6 %、第 10 群が 4.3 %、第 12 群が 3.3 %であった。

笹尾（横浜市衛生研究所）¹⁶⁾は、平成元年から平成 5 年にかけて、マーケットバスケット方式により、国民栄養調査にもとづいた一日摂取量分を採取し調理した食品を 14 群（13 群の食品群と水道水）毎に試料とし、分析した。TCM は、各年ともすべての群から検出された。特に、水道水は他の群の 3～5 倍高い濃度であった。3 群（砂糖類、菓子類）と 6 群（果実類）の値が低いのは水道水の使用がほとんどなく、1 群（米類）の低さは、白米の調理に加熱過程があるからと思われた。BDCM は、いずれも低濃度であったが、9 群（調味、嗜好飲料）、10 群（魚介類）、14 群（水道水）が高く、特に 14 群は他の群の 10 から 40 倍高かった。DBCМ は、14 群から特異的に検出された。トリハロメタンという分類でまとめると、ビール、コーヒー、紅茶といった水道水を多く使った 9 群や水道水を使って調理する 10 群の値が高くなる傾向にあった。TCM、BDCM は、1 群（米類）、2 群（麦類、種子いも類）、10 群（魚介類）、14 群（水道水）で摂取量が多く、TCM では 14 群から全体の 50 %、BDCM では 90 %を摂取していた。

Miyahara（国立医薬品食品衛生研究所）ら¹⁷⁾は、食品中の揮発性有機塩素化合物の分析を行った。平成 4 年 11 月、無作為に選定したボランティアに埼玉県内の小売店で普段通りに食品を購入してもらい、開封し、1 週間ボランティアの住居で保管してもらった後、分析を行った。13 種類の食品（もやし、コーラ、バター、マーガリン、牛乳、ケーキ、ジュース、米、乳飲料、アイスクリーム、プレーンヨーグルト、豆腐およびアイスマイルク）について 13 種類の物質（TCM、BDCM、DBCМ 等）を分析した。TCM は、もやし（20 試料、0.8-320 ppb、平均 153.7 ppb）、コーラ（5 試料、0.9-41 ppb、平均 29 ppb）、バター（19 試料、7.3-37 ppb、平均 27.4 ppb）、マーガリン（20 試料、1.7-32 ppb、平均 27.4 ppb）、牛乳（20 試料、

1. 1-11 ppb、2. 54 ppb)、ケーキ (3 試料、1. 3-1. 5 ppb、平均 1. 4 ppb)、乳飲料 (16 試料、ND-29 ppb (原著のまま)、平均 4. 16 ppb)、アイスクリーム (15 試料、1. 2-27 ppb、4. 96 ppb)、プレーンヨーグルト (20 試料、1. 0-5. 1 ppb、平均 2. 17 ppb)、豆腐 (20 試料、1. 1-36 ppb、平均 11. 4 ppb) およびアイスマルク (4 試料、0. 6-26 ppb、平均 8. 2 ppb) では、全試料から検出され、その他の食品からも一部の試料から検出された (ジュース (20 試料中 7 試料、ND-8. 2 ppb、1. 25 ppb)、米 (20 試料中 1 試料、ND-2 ppb、平均 0. 10 ppb))。コーラについて、トリハロメタン濃度は工場により異なった。ある工場の試料からは、TCM 30-34 ppb、BDCM 7. 5-19 ppb、DBCM 5. 8-1. 4 ppb (原著のまま) が検出され、別の工場の試料からは、TCM 0. 9 ppb、BDCM 0 ppb、DBCM 0 ppb が検出された。コーラの原料の水は、次亜塩素酸ナトリウムで消毒された後、活性炭で脱塩素されており、トリハロメタンは塩素消毒された水が起源と考えられた。脂質の多い食品群はトリハロメタンと洗浄剤に汚染されていた。トリハロメタンの起源は明らかでなかった。バターとマーガリンの製造手順には洗浄と塩水の添加工程があり、2 つの異なった製造者により製造された試料のトリハロメタン濃度がほぼ同じことから、トリハロメタンの起源は製造に用いられた水ではないかと考えられた。もやしのトリハロメタン濃度は高く、特に、TCM は他の食品の 10-100 倍に達しており、その濃度は製造工場によって異なっていた。もやしは高湿度および高温で製造されることから、製造工程において細菌を減らすため次亜塩素酸ナトリウムにより殺菌される。もやしのトリハロメタン濃度は、次亜塩素酸ナトリウムの代わりにリン酸を用いた工場では低かった。

今枝ら (星薬科大学)¹⁸⁾ は、製造原料に水道水を多量に使用する食品として氷菓キャンディー 5 製品 (3 製造者)、製造工程中に次亜塩素酸ナトリウムを使用する可能性のある食品として、漬物 5 製品 (5 製造者)、豆腐 10 製品 (5 製造者) についてトリハロメタンの測定を行った。氷菓キャンディー、漬物およびその漬液は全て不検出 (0. 1 ppb 未満) であった。豆腐において 7 製品 (3 製造者) から TCM (19. 8-53. 5 ppb) および BDCM (4. 4-11. 6 ppb) を検出し、それらの浸漬液からも TCM を検出した。なお、残留塩素については豆腐を含む全ての試料で不検出 (0. 05 ppm 未満) であった。豆腐製造者に聞き取り調査を行った結果、トリハロメタンが検出された 7 製品 (3 製造者) は全て製造工程中に次亜塩素酸ナトリウムを 5-20 ppm 溶液として充填水等に使用しており、また、トリハロメタン不検出の 2 製造者では水道水を使用しているが次亜塩素酸ナトリウムは不使用であることが確認された。トリハロメタンが検出された同一製造者、同一ロットの木綿豆腐、絹ごし豆腐について 5 °C で保存し、トリハロメタン濃度の経日変化を測定した結果、豆腐の賞味期間 (3-6

日間)の間においても TCM 濃度の上昇とその他のトリハロメタン成分の生成が確認され、15 日後では、TCM は木綿豆腐 20.8 ppb、絹ごし豆腐 104.2 ppb となった。トリハロメタンが検出されなかった絹ごし豆腐を次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1、10、100 ppm) 中に 5 °C、72 時間浸漬処理したところ、残留塩素は全て吸収または消費され、トリハロメタンが次亜塩素酸ナトリウム濃度に比例して生成したことから、豆腐と次亜塩素酸との接触によりトリハロメタンが生成すると考えられた。また、保存温度が 5 °C の場合と比べ 25 °C の方が TCM 濃度は大きく増加することが確認された。消毒剤の違いによる TCM 濃度の差異をみるため、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウムを用いて比較実験を行ったところ、次亜塩素酸ナトリウム処理では TCM 濃度は経時的に上昇が認められたが、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウムでは TCM はほとんど検出されなかった。

6.4.2.3 トリハロメタンの生成実験

久保田 (国立医薬品食品衛生研究所)¹⁹⁾は、カット野菜を次亜塩素酸ナトリウムにより殺菌処理したときに生成するトリハロメタンなどの副生成物の挙動を明らかにするため、カット野菜に残存する揮発性有機化合物の分析を行った。HACCP システムが食品製造工程に導入されるようになり、この中で次亜塩素酸ナトリウムが非加熱食品の微生物的危害を防ぐ上で重要な役割を果たしており、平成 14 年に新規指定食品添加物として食塩水または塩酸を電解することにより得られる次亜塩素酸水が新たに指定され、また、平成 16 年に次亜塩素酸ナトリウムに酸を混和して使用することが認められたことを契機に研究が行われた。都内スーパーで購入したキャベツを幅約 1 mm に細切し、有効塩素濃度 100 µg/mL の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬させたところ、TCM が検出された。TCM は、次亜塩素酸処理直後より生成され、20 分後には 70 ng/g となり、以降ほぼ一定の値を示した。また、BDCM およびテトラクロロエチレンが微量検出された。有効塩素濃度を 500 µg/mL にすると、157 ng/g の TCM が検出された。次亜塩素酸浸漬液の温度を 2、25、35 °C にして実験を行ったところ、25°C または 35°C では処理直後から速やかに TCM が生成し、2 °C では時間経過に伴い徐々に増加していく傾向が見られた。pH を 2~12 の範囲で処理したところ、浸漬液が酸性条件の場合、TCM の残存量は 19 ng/g でほぼ一定であったが、塩基性条件下では pH が高くなるにつれて TCM の生成量が増加し、pH 12 では 76 ng/g であった。次亜塩素酸ナトリウム溶液に酸を添加すると殺菌力が増すが、食品添加物として使用が認められているクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸水素ナトリウム、塩酸を添加し pH 6 付近に調整し、キャベツを殺菌処理したときの TCM 残存量を測定したところ、クエン酸を添加した

ときのみ、時間経過とともに TCM 生成量が増加した。水洗浄による TCM の除去効果を調べたところ、次亜塩素酸単独処理で生成した TCM 31.9 ng/g が水洗浄により 16.2 ng/g、次亜塩素酸・クエン酸処理の TCM 366.0 ng/g が 17.9 ng/g まで低下した。

高橋ら（（財）食品薬品安全センター）²⁰⁾²¹⁾は、トリハロメタン等の揮発性有機化合物（VOC）を含む水を調整して、その水を全製造工程に使用してこんにゃくおよび豆腐を製造し、食品に残留する VOC を測定した。その結果、豆腐では TCM が食品中に 65.0 %から 80.5 %残留したが、こんにゃくでは 6.5 %から 8.5 %が残留した。豆腐およびこんにゃくについて、蒸留水を加えて煮沸を行い、除去効果を調べたところ、豆腐では、TCM について、煮沸時間 5 分で 15 %、10 分で 35 %、30 分で 73 % 除去された。こんにゃくも同様の結果であった。

6.4.2.4 食品安全委員会における検討

ハロゲン系の殺菌料は、昭和 25 年に次亜塩素酸ナトリウム、昭和 34 年に高度サラシ粉が食品添加物として認められ、平成 14 年 6 月に次亜塩素酸水が食品添加物として指定されている²²⁾。平成 17 年 1 月に、食品安全基本法にもとづき、厚生労働省から食品安全委員会に対し、次亜塩素酸水の成分規格の改正（微酸性次亜塩素酸水および弱酸性次亜塩素酸水の追加）に係る食品健康影響評価が依頼された（厚生労働省発食安第 0131002 号、平成 17 年 1 月 31 日）。

平成 17 年 9 月に開催された食品安全委員会添加物専門調査会（第 25 回会合）²³⁾では、トリハロメタンについても議論が行われ、トリハロメタンの残留性等を調べることとなり、平成 18 年 11 月に開催された食品安全委員会添加物専門委員会（第 38 回会合）²⁴⁾には、トリハロメタンに関する追加実験データが提出された。微酸性次亜塩素酸水で処理（10 分間浸漬）をしたハウレンソウ中のトリハロメタンの量は、殺菌処理後では ND~0.02 mg/L（単位は原資料のまま）、処理後水道水にてすすぎ洗い（1 分間）をした後では ND~0.01 mg/L であり、原料とした水道水のトリハロメタン 0.033~0.038 mg/L と比べて低かった。同時にデータが提出された次亜塩素酸ナトリウム溶液で行った実験では、殺菌処理後では 0.02~0.04 mg/L、すすぎ洗い後では ND~0.02 mg/L であった。また、弱酸性次亜塩素酸水で処理（30 秒間浸漬）をし、15 秒間水道水で水洗したキャベツ（2 mm に千切りしたもの）からは、トリハロメタンは検出されなかった。

この結果等を受けて、食品安全委員会委員長は、「食品健康影響評価を求められた 2 種類の次亜塩素酸水は、使用后、最終食品の完成前に除去される場合、安全性に懸念がないと

考えられる。」と厚生労働大臣に通知した（府食第 94 号、平成 19 年 1 月 25 日）。

6.4.3 我が国を対象とした調査研究結果にもとづく曝露量の推計

6.4.3.1 陰膳方式の調査研究結果にもとづく曝露量の推計

陰膳方式により食事の試料中のトリハロメタンの濃度を測定した場合は、各調査研究の中で、食事の重量を乗ずることにより、トリハロメタンの曝露量が算出されている。表 6-10 にそれらの結果をまとめた。

表 6-10 陰膳方式によるトリハロメタンの調査研究結果のまとめ (µg/day)

| | 最大値 | 算術平均 | 幾何平均 | 最小値 | 調査時期 | 報告者 |
|------|--------|-------|-------|------|---------|--------------------|
| TCM | 29 | 9.7 | 7.2 | 2.1 | 3 年度 | 環境省 ¹⁴⁾ |
| TCM | 21 | 8.3 | 6.2 | tr | 4 年度 | |
| TCM | 22 | 9.2 | 6.3 | 0.45 | 5 年度 | |
| TCM | 23 | 8.0 | 5.1 | tr | 6 年度 | |
| TCM | 25 | 8.8 | 3.8 | nd | 7 年度 | |
| TCM | 18 | 7.7 | 6.1 | tr | 8 年度 | |
| TCM | 23 | 8.6 | 7.2 | 3.6 | 9 年度 | |
| TCM | 14 | 7.3 | 6.4 | 3.4 | 10 年度 | |
| TCM | 16 | 8.2 | 6.9 | tr | 11 年度 | |
| TCM | 28 | 9.9 | 7.6 | tr | 12 年度 | |
| TCM | 18 | 9.3 | 8.3 | 4.4 | 13 年度 | |
| TCM | 173.38 | 45.40 | 26.80 | 3.38 | 昭和 61 年 | 玉川ら ⁹⁾ |
| TCM | 8.14 | 6.73 | 6.17 | 2.42 | 平成 5 年 | 佐藤ら ¹¹⁾ |
| BDCM | 1.61 | 0.84 | 0.71 | 0.37 | | |
| DBCM | 0.46 | 0.20 | 0.15 | 0.08 | | |
| TBM | | | 0.27 | | | |
| TCM | 35.40 | | 4.99 | 2.20 | 平成 7 年 | 山田ら ¹²⁾ |
| BDCM | 2.32 | | | 0.29 | | |
| DBCM | 1.70 | | 0.59 | nd | | |
| TCM | 46.58 | 7.54 | 5.46 | nd | 平成 2 年 | 桑原ら ¹³⁾ |

| | | | | | | |
|------|------|------|------|----|-------|--|
| BDCM | 3.53 | 1.20 | 0.90 | nd | 度～5年度 | |
| DBCM | 1.45 | 0.45 | 0.36 | nd | | |
| TBM | 0.48 | 0.19 | 0.16 | nd | | |

注) 空白欄は、報文において数値の記載がないもの。環境省調査の nd は、全データが検出限界以下であること、tr は、検出された濃度の平均値が統一検出限界以下であることを示す。

6.4.3.2 マーケットバスケット方式の調査研究結果にもとづく曝露量の推計

マーケットバスケット方式により食品中のトリハロメタンを測定した場合、当該食品の摂取によるトリハロメタンの曝露量を推計するためには、各食品の摂取量を乗ずる必要がある。

6.4.2.2 で述べたように、宮田ら¹⁵⁾は、マーケットバスケット方式により 14 群の食品群を分析し、一日摂取量が TCM 32.5 µg/day、BDCM 3.8 µg/day、DBCM 0.6 µg/day という結果を報告している。

Miyahara ら¹⁷⁾が我が国を対象とした食品中のトリハロメタンを測定した調査研究結果において、トリハロメタンが検出された食材は、もやし、コーラ、バター、マーガリン、牛乳、ケーキ、ジュース、米、乳飲料、アイスクリーム、プレーンヨーグルト、豆腐およびアイスマイルクの 13 種類である。これらの食材の摂取量に関する統計等のデータとしては次のものがある。

厚生労働省（旧厚生省）²⁵⁾では、栄養改善法（昭和 27 年法律第 248 号）にもとづき、国民の健康状態、食品摂取量、栄養素等摂取量の実態を把握すると同時に栄養と健康との関係を明らかにし、広く健康増進対策等に必要な基礎資料を得ることを目的に国民栄養調査を実施している。この中の栄養摂取状況調査は、世帯の状況（属性等）、食事状況（家庭食・外食・欠食の区別）、食物摂取状況（料理名、食品名、使用量、廃棄量等）を調査したものである。平成 12 年の調査では、全国 4,482 世帯、12,271 人を対象とし、事前に調査の趣旨を説明した上で調査票を対象世帯に配布し記入要領を説明し、日曜日および祝日を除く 11 月中のある 1 日に、原則として秤を用いて秤量記入させ、調査員である栄養士が調査世帯を直接訪問し、記入状況を点検・指導した。なお、食品別の摂取量の結果について、平成 13 年以降は調理を加味した数量となり、「米・加工品」の米は「めし」、「かゆ」などで算出されており、生の食材の数量ではない。

国民栄養調査については、生の食材のデータが得られる平成 12 年の調査結果を利用する

こととした。平成 12 年国民栄養調査結果からは、上記のトリハロメタンが検出された食材のうち、米、ケーキ（カステラ・ケーキ類として分類）、バター、マーガリン、豆腐、ジュース（果汁として分類）および牛乳の 7 種類の 1 人 1 日当たりの摂取量のデータが得られた。

総務省²⁶⁾では、国民生活における家計収支の実態を把握し、国の経済政策・社会政策の立案のための基礎資料を提供することを目的として家計調査を実施している。家計調査は、学生の単身世帯を除外した全国の全世帯を調査対象とした標本調査であり、層化 3 段抽出法（第 1 段：市町村、第 2 段：単位区、第 3 段：世帯）により世帯を選定している。平成 18 年調査の集計世帯数は 7,854 であった。

家計調査については、平成 14 年から平成 18 年の最新の 5 年間のデータを利用することとし、家計調査の結果からは、上記のトリハロメタンが検出された食材のうち、米、牛乳、バター、もやし、豆腐およびマーガリンの 6 種類の 1 世帯当たり年間品目別購入数量のデータが得られた。1 世帯当たりの購入数量から 1 人当たりの購入数量への換算については、総務省²⁷⁾が公表している住民基本台帳にもとづく人口・人口動態および世帯数を用いた。

国民栄養調査および家計調査では、摂取量に係るデータが得られなかった食品については、業界団体が公表しているデータ^{28)~31)}を用いた。

マーケットバスケット方式による調査研究結果および食品の摂取量に関するデータから、トリハロメタンの食品摂取による曝露量を推計した結果を表 6-11 に示す。マーケットバスケット方式による調査研究結果における最大値に対して食品の摂取量を乗じた結果、1 日当たりのトリハロメタンの曝露量（最大値）が 1 μ g 以上となった食品は、もやし、牛乳および豆腐であった。

マーケットバスケット方式による調査研究結果において各食品中の TCM の濃度の平均的数値について、摂取量のデータを乗じて、その曝露量を合計したところ、2.56 μ g/day となり、最大値に相当する数値について摂取量のデータを乗じて曝露量を推計し、それを合計すると 7.56 μ g/day となった。なお、同一の食品において摂取量のデータが複数存在する場合は上段のデータを用いた。

表 6-11 マーケットバスケット方式による調査研究結果から推計したトリハロメタンの
食品摂取による曝露量

| | 項目 | 食品 | 濃度 平均値 (µg/kg) | 濃度 最大値 (µg/kg) | 食品の摂取量 (kg/day) | 曝露量 平均値 (µg/day) | 曝露量 最大値 (µg/day) |
|----|------|-----------|----------------------|----------------------|--|------------------------|------------------------|
| 1 | TCM | もやし | 153.7 | 320 | 0.0060 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.923 | 1.92 |
| 2 | TCM | コーラ | 29 | 41 | 0.0219 ²⁸⁾ | 0.635 | 0.898 |
| 3 | TCM | バター | 27.4 | 37 | 0.001 ²⁵⁾ 0.000537 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.0274 0.0147 | 0.037 0.0199 |
| 4 | TCM | マーガリン | 27.4 | 32 | 0.0015 ²⁵⁾ 0.00159 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.0411 0.0436 | 0.048 0.0510 |
| 5 | TCM | 牛乳 | 2.54 | 11 | 0.106 ²⁵⁾ 0.111 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.270 0.282 | 1.17 1.22 |
| 6 | TCM | ケーキ | 1.4 | 1.5 | 0.0033 ²⁵⁾ | 0.00462 | 0.00495 |
| 7 | TCM | ジュース | 1.25 | 8.2 | 0.0107 ²⁵⁾ | 0.0134 | 0.0877 |
| 8 | TCM | 米 | 0.10 | 2 | 0.158 ²⁵⁾ 0.0968 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.0158 0.00968 | 0.315 0.194 |
| 9 | TCM | 乳飲料 | 4.16 | 29 | 0.0266 ²⁷⁾²⁹⁾ | 0.111 | 0.772 |
| 10 | TCM | アイスクリーム | 4.96 | 27 | 0.00266 ²⁷⁾³⁰⁾ | 0.0132 | 0.0717 |
| 11 | TCM | プレーンヨーグルト | 2.17 | 5.1 | 0.0202 ²⁷⁾³¹⁾ 0.0178 ²⁷⁾²⁹⁾ | 0.0438 0.0387 | 0.103 0.0909 |
| 12 | TCM | 豆腐 | 11.4 | 36 | 0.0386 ²⁵⁾ 0.0240 ²⁶⁾²⁷⁾ | 0.440 0.273 | 1.39 0.864 |
| 13 | TCM | 豆腐 | | 53.5 | 0.0386 ²⁵⁾ 0.0240 ²⁶⁾²⁷⁾ | | 2.07 1.28 |
| 14 | TCM | アイスマilk | 8.2 | 26 | 0.00260 ²⁷⁾³⁰⁾ | 0.0213 | 0.0675 |
| 15 | BDCM | 豆腐 | | 11.6 | 0.0386 ²⁵⁾ 0.0240 ²⁶⁾²⁷⁾ | | 0.448 0.278 |

注) 1～12 および 14 の濃度データの出典は文献 17)、13 および 15 の濃度データの出典は 18)。

6.4.4 海外における調査研究

6.4.4.1 ノルウェーにおける調査研究

Ofstad ら³²⁾は、ノルウェー南部の水域 6 地点から魚を採取し、トリハロメタンを含む 8 物質を分析した。以前は紙パルプ工場があり (1978 年まで)、現在化学工場のある地点のタラの切り身から 1400~2200 µg/kg (1981 年採取)、タラの肝臓から 130 µg/kg の TCM が検出された (1981 年採取)。同じ地点のニシンからは、TCM は検出されなかったが、BDCM が 3 µg/kg、DBCM が 9 µg/kg、TBM が 115 µg/kg 検出された (1975 年採取)。また、化学工場がある地点のウナギおよびタラから 120~350 µg/kg の TCM が検出され、ウナギから 2~3 µg/kg の BDCM が検出された (1980 年採取)。

6.4.4.2 米国 EPA における調査研究

Wallace ら³³⁾は、1980 年 7 月から 12 月にかけて有害物質の個人曝露を見積もる方法に関するパイロット研究を行った。食品については、ニュージャージー州およびノースカロライナ州において、4 種類の食品 (乳製品、肉、脂肪および飲料) を各 2 試料 (2 州で計 4 試料) 入手し分析した (定量下限: 1ng/g)。TCM は、飲料の 4 試料から全て検出され、濃度は 6~32 ppb であった。BDCM は 1 試料から 1.0 ppb 検出された。

6.4.4.3 米国 FDA における調査研究

Heikes ら³⁴⁾は、穀物中の 8 種類の燻蒸剤の測定を行った。TCM については、小麦から 105~3400 ppb、トウモロコシまたはその粉碎製品から 1.4~7.3 ppb、オート麦から 8.3 ppb 検出された。穀類を原料とした食品 (マフィン、ケーキ等) から 0.50~300 ppb 検出された。

また、Heikes³⁵⁾は、食品中の TCM 等について分析した。飲料水を含む 19 種類の食品を分析した結果、バターが 670 ppb、シェダーチーズが 80 ppb、グラノーラ (オート麦・アーモンド・クルミなどを混合したもの) が 57 ppb、ピーナッツバターが 29 ppb、フライドチキンディナーが 29 ppb であり、飲料水は 8.1 ppb であった。濃度が高かった食品についてさらにマーケットバスケット調査を行ったところ、TCM について、バターでは 80~1100 ppb、マーガリンでは 3.0~740 ppb、穀類加工食品では 0.0~230 ppb、チーズでは 18~810 ppb、ピーナッツバターでは 0.0~340 ppb、高度に加工された食品 (フィッシュスティック、冷凍食品 (鶏) 等) では 0.0~480 ppb、飲料水では 0.0~58 ppb 検出された。

Miller ら³⁶⁾は、ドライクリーニング工場とバターの中のハロゲン化有機化合物 (TCM、

BDCM を含む。) の濃度の関係を調査した。ワシントン DC において、工場と隣接した小売店 (3 店)、近接した小売店 (6 店)、近くに工場がない小売店 (5 店) からバターを購入し、測定したところ、TCM は 46 個の全てのバターから、平均 92 ppb (30~255 ppb の範囲) 検出されたが、バターの製造者や小売店の場所との関係は認められなかった。また、BDCM は検出されなかった (定量下限 : 12 ppb)。なお、バター中のテトラクロロエチレン濃度については、小売店の場所との関係が認められた。

Daft³⁷⁾は、231 種類の食品中の燻蒸剤および工業用化学物質の残留状況を測定した。TCM の検出頻度は高く、穀物加工食品では 10 食品中 4 食品で検出され、濃度範囲は 52~100 ng/g であった。油は、3 食品中 1 食品 (コーン油) で 240 ng/g、野菜は、53 食品中 17 食品で 8~100 ng/g であり、ハウレンソウの煮物が 100 ng/g、キャベツの煮物が 72 ng/g、調理したタマネギの輪切りが 52 ng/g、コラード (キャベツの一種) が 44 ng/g、サツマイモ (生) が 31 ng/g、レタス (生) が 30 ng/g であった。パン・ケーキ類では 25 食品中 15 食品で 16~136 ng/g であり、コーンチップスが 136 ng/g、パンケーキが 132 ng/g、塩ふりクラッカーが 128 ng/g であった。木の実では、3 食品全てで検出され、ピーナッツが 72 ng/g であった。乳製品では、21 食品中 19 食品で 8~312 ng/g であり、シェダーチーズが 312 ng/g、バターが 130 ng/g、クリームが 124 ng/g、チョコレートアイスクリームが 104 ng/g であった。砂糖類では、7 食品中 1 食品 (ミルクチョコレートキャンディ) で 48 ng/g であった。肉類では、39 食品中 29 食品で 6~136 ng/g で、子牛の肉 (調理したもの) が 136 ng/g、チーズピザ (調理したもの) が 132 ng/g、ハンバーグが 124 ng/g であった。離乳食では、32 食品中 5 食品で 10~36 ng/g であった。果物では 22 食品中 1 食品 (アボカド (生)) で 12 ng/g であった。飲料では、16 食品中 2 食品で、ウイスキーが 7 ng/g、コーラが 4 ng/g であった。

また、Daft³⁸⁾は、食品 (549 試料) 中の 22 種類の燻蒸剤等 (TCM を含む。) について分析を行った。TCM については、549 試料中 302 試料から検出され、濃度は、最大 830 ng/g、最小 2 ng/g、平均 71 ng/g であった。549 食品のうち 285 食品が脂肪が多い食品であり、264 食品が脂肪が少ない食品であった。

McNeal ら³⁹⁾は、塩素消毒された水を使った食品中のトリハロメタンに関する知見を得るため、1991 年後期から 1992 年前期にかけて、ワシントン DC の商店から 44 種類の食品を購入し、トリハロメタン等を測定した。TBM は全く検出されなかった。TCM および BDCM は、全ての炭酸飲料 (13 種類) から検出され、濃度はそれぞれ 10~94 ng/g、1~12 ng/g の範囲であった。非炭酸飲料では、TCM の濃度は ND (< 0.02 ng/g) ~21 ng/g であった。2 つ

のドライビールからは1 ng/g 検出された。また、ピザソースからは50 ng/g 検出された。

6.4.4.4 カナダ厚生省における調査研究

Page ら⁴⁰⁾は、食品および飲料中のハロゲン化物質を測定するために On-line Steam Distillation/Purge and Trap Analysis 法を開発し、各種食品に適用した。分析した飲料 (20 のジュース・飲料、1 つのミルク、1 つのクリーム、4 つのビール) の全てで TCM が検出され、濃度は 0.23~12.8 µg/kg であり、クリームが最大値を示し、次はレモネード 12.2 µg/kg、その次はオレンジジュース 11.0 µg/kg であった。また、BDCM は、26 試料中 21 試料で検出され、その濃度は 0.20~5.1 µg/kg、DBCМ は、26 試料中 10 試料から検出され、その濃度は 0.1~1.4 µg/kg であった。TBM はクリームのみから検出され、0.55 µg/kg であった。その他の食品では、TCM について、バター (3 試料) が 50.2~129 µg/kg、マーガリン (3 試料) が nd~13.5 µg/kg、ピーナッツバターが nd~1.6 µg/kg、マヨネーズが 4.9 µg/kg、ドレッシング (4 試料) が 1.7~3.3 µg/kg、コーヒー (3 試料) が nd~1.1 µg/kg、小麦粉 (2 試料) が nd~2.3 µg/kg、練り粉が 2.9 µg/kg、植物油が nd であった。BDCM について、1 µg/kg 以上検出されたものは、フレンチドレッシング (7.8 µg/kg)、バター (5.6 µg/kg、2.7 µg/kg) であった。TBM が検出されたものは、フレンチドレッシング (30.7 µg/kg)、マヨネーズ (27.3 µg/kg)、ホイップドレッシング (15.5 µg/kg)、ガーリックドレッシング (9.2 µg/kg)、インスタントコーヒー (1.1 µg/kg) であった。

6.4.4.5 海外における調査研究のまとめ

海外における調査研究の結果について、我が国において調査を行う際の参考とするため、100 µg/kg (ng/g) 以上検出されたことのある食材について、その検出濃度の高いものから整理すると表 6-12 のとおりとなる。各報告には、同じ食材について、他にも 100 µg/kg (ng/g) 以上検出された例があるが、その中で濃度が最も高いものを記載した。各種食材の中で最も高い濃度が検出されたのは小麦であり、タラの切り身、バターが続いており、これらは 1,000 µg/kg (ng/g) であった。また、トリハロメタンが 100 µg/kg (ng/g) 以上検出された食材は 20 種類以上あったことがわかる。

表 6-12 トリハロメタンが 100 µg/kg 以上検出されたことのある食材およびその濃度

| 食材 | 物質 | 濃度 µg/kg (ng/g) | 報告者 |
|---------------|-----|-----------------|-------------------------|
| 小麦 | TCM | 3,400 | Heikes ら ³⁴⁾ |
| タラ切り身 | TCM | 2,200 | Ofstad ら ³²⁾ |
| バター | TCM | 1,100 | Heikes ³⁵⁾ |
| チーズ | TCM | 810 | Heikes ³⁵⁾ |
| マーガリン | TCM | 740 | Heikes ³⁵⁾ |
| フィッシュスティック | TCM | 480 | Heikes ³⁵⁾ |
| ウナギ・タラ | TCM | 350 | Ofstad ら ³²⁾ |
| ピーナッツバター | TCM | 340 | Heikes ³⁵⁾ |
| 冷凍食品（鶏） | TCM | 340 | Heikes ³⁵⁾ |
| シェダーチーズ | TCM | 312 | Daft ³⁷⁾ |
| ケーキ等 | TCM | 300 | Heikes ら ³⁴⁾ |
| コーン油 | TCM | 240 | Daft ³⁷⁾ |
| 穀類加工食品 | TCM | 230 | Heikes ³⁵⁾ |
| コーンチップス | TCM | 136 | Daft ³⁷⁾ |
| 子牛肉（調理済） | TCM | 136 | Daft ³⁷⁾ |
| パンケーキ | TCM | 132 | Daft ³⁷⁾ |
| チーズピザ | TCM | 132 | Daft ³⁷⁾ |
| タラ肝臓 | TCM | 130 | Ofstad ら ³²⁾ |
| 塩ふりクラッカー | TCM | 128 | Daft ³⁷⁾ |
| クリーム | TCM | 124 | Daft ³⁷⁾ |
| ハンバーグ | TCM | 124 | Daft ³⁷⁾ |
| ニンジン | TBM | 115 | Ofstad ら ³²⁾ |
| チョコレートアイスクリーム | TCM | 104 | Daft ³⁷⁾ |
| ホウレンソウ煮物 | TCM | 100 | Daft ³⁷⁾ |

6.5 経皮曝露量

6.5.1 推計の方法

水溶液が皮膚に付着している場合の化学物質の経皮曝露量を求める算出式としては、米国の EPA⁴¹⁾ が次式を示している。

$t_{event} < \text{または} = t^*$ の場合

$$DA_{event} = 2 FA \times K_p \times C_w \times (6 \tau_{event} \times t_{event} / \pi)^{1/2} \quad \dots\dots\dots \text{式(6.2)}$$

$t_{event} > t^*$ の場合

$$DA_{event} = FA \times K_p \times C_w \times ((t_{event} / (1+B)) + 2 \tau_{event} \times ((1 + 3B + 3B^2) / (1+B)^2)) \quad \dots\dots\dots \text{式(6.3)}$$

$$B = K_p \times (MW)^{1/2} / 2.6 \quad \dots\dots\dots \text{式(6.4)}$$

DA_{event} : 単位面積当たりの曝露量 (mg/cm²)

FA : 吸収率 (—)

K_p : 皮膚透過係数 (cm/hr)

C_w : 水中濃度 (mg/cm³)

τ_{event} : ラグタイム (hr)

t_{event} : 曝露時間 (hr)

t^* : 定常状態に達する時間 (hr) = $2.4 \tau_{event}$

B : 皮膚透過係数の比率 (—)

したがって、経皮曝露量 (mg) = $SA \times DA_{event}$ $\dots\dots\dots \text{式(6.5)}$

SA : 体表面積 (cm²)

体表面積 (SA) は、次に示す DuBois 式で算出した。

$$\text{体表面積 (SA) (cm}^2\text{)} = 71.82 \times \text{身長}^{0.725}(\text{cm}) \times \text{体重}^{0.425}(\text{kg}) \quad \dots\dots\dots \text{式(6.6)}$$

表 6-13 トリハロメタンの各物質の経皮曝露量評価に用いた係数⁴²⁾

| 物質 | 皮膚透過係数 K_p (cm/hr) | ラグタイム τ_{event} (hr) |
|------|----------------------|---------------------------|
| TCM | 0.16 | 0.27 |
| BDCM | 0.18 | 0.15 |
| DBCM | 0.20 | 0.22 |
| TBM | 0.21 | 0.33 |

なお、体表の100%が浴槽水あるいはシャワー水に浸っているものとし、皮膚透過係数およびラグタイムは、表6-13に示す $Xu^{42)}$ の報告した値を用いた。FAは1とした。

6.5.2 推計の結果

6.5.2.1 実測調査のデータによる推計

本研究の実測調査における協力者の身長、体重から式(6.6)により算出した体表面積を集計した結果を表6-14に示す。身長は150cmから179cmの範囲であり、体重は49kgから85kgの範囲であり、体表面積は、14,300cm²から19,600cm²の範囲であった。

表6-14 調査協力者の身長、体重および体表面積

| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 身長 (cm) | 179 | 168 | 170 | 150 |
| 体重 (kg) | 85 | 62 | 63 | 49 |
| 体表面積 (cm ²) | 19,600 | 17,000 | 17,300 | 14,300 |

本研究の実測調査におけるTCM等の水中濃度をもとに経皮曝露量を推計した結果を表6-15および図6-3に示す。

各物質の最大値は、TCM 19.3 µg/day、BDCM 15.3 µg/day、DBCM 15.6 µg/day、TBM 20.2 µg/day、TTHM 61.8 µg/dayであった。また、中央値は、TCM 7.27 µg/day、BDCM 5.66 µg/day、DBCM 4.97 µg/day、TBM 1.33 µg/day、TTHM 18.2 µg/dayであった。

表6-15 トリハロメタンの経皮曝露量 (µg/day)

| | 最大値 | 平均値 | 中央値 | 最小値 |
|------|------|------|------|-------|
| TCM | 19.3 | 7.52 | 7.27 | 0.220 |
| BDCM | 15.3 | 6.39 | 5.66 | 0.386 |
| DBCM | 15.6 | 5.58 | 4.97 | 1.25 |
| TBM | 20.2 | 2.65 | 1.33 | 0.566 |
| TTHM | 61.8 | 22.1 | 18.2 | 3.52 |

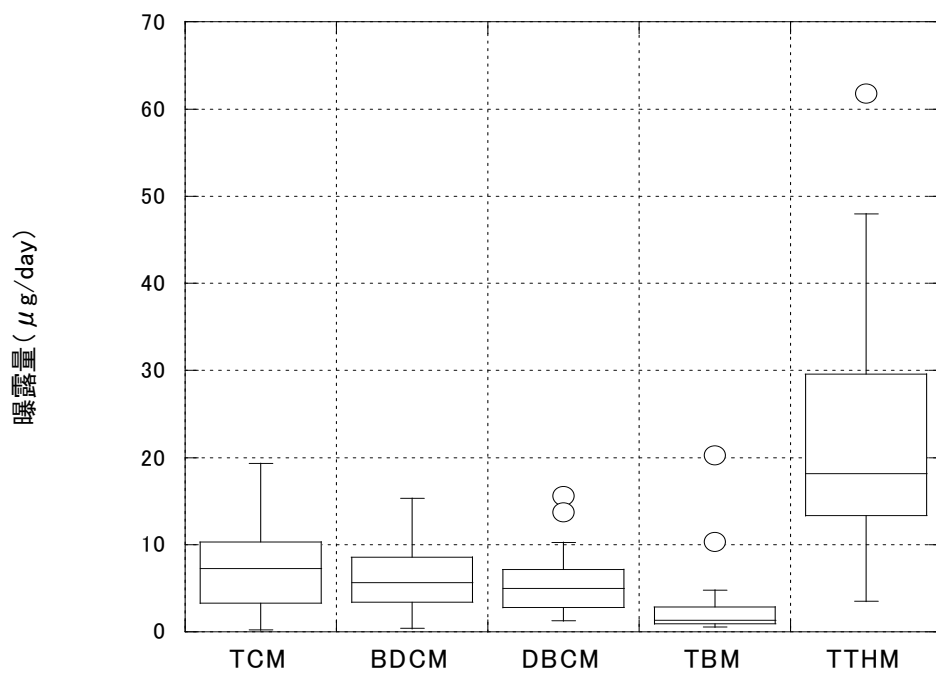


図 6-3 トリハロメタンの経皮曝露量

6.5.2.2 全国の水道事業体における測定値をもとにした推計

表 6-2 に示した全国の水道事業体における測定値 TCM 等の水中濃度をもとに経皮曝露量を推計した結果を表 6-16 に示す。体表面積は、藏澄らが提案した体表面積算出式に男性の身長および体重を代入し求められた $16,900\text{cm}^2$ を用いた¹⁾。

東京都内の給水栓水中のトリハロメタンの年間平均値に対応する経皮曝露量（入浴時間 30 分）は、TCM で $6.04\text{ }\mu\text{g/day}$ であったのに対し、全国の水道水中の年間平均値の最大値に対応する経皮曝露量（入浴時間 30 分）は、TCM で $146\text{ }\mu\text{g/day}$ となった。また、入浴時間を 60 分とすると、TCM で $207\text{ }\mu\text{g/day}$ となった。

表 6-16 水道水中濃度から推計した浴室におけるトリハロメタンの経皮曝露量 (μg/day)

| 項目 () 内は入浴 時間 | 水道水中の 年間最大値 の最大値に 対応する経 皮曝露量 | 水道水中の 年間最大値 の上位から 5%値に対応 する経皮曝 露量 | 水道水中の 年間平均値 の最大値に 対応する経 皮曝露量 | 水道水中の 年間平均値 の上位から 5%値に対応 する経皮曝 露量 | 東京都(東 品川)の年 間平均値 に対応す る経皮曝 露量 |
|--------------------------|--|--|--|--|--|
| TCM (60 分間) | 265 | 113 | 207 | 66.3 | 8.58 |
| TCM (30 分間) | 187 | 79.7 | 146 | 46.7 | 6.04 |
| BDCM (60 分間) | 101 | 47.3 | 88.4 | 31.6 | 7.26 |
| BDCM (30 分間) | 75.2 | 35.2 | 65.8 | 23.5 | 5.40 |
| DBCM (60 分間) | 428 | 85.7 | 343 | 42.8 | 9.85 |
| DBCM (30 分間) | 310 | 62.0 | 248 | 31.0 | 7.13 |
| TBM (60 分間) | 345 | 41.7 | 232 | 23.8 | 5.36 |
| TBM (30 分間) | 231 | 27.9 | 155 | 15.9 | 3.59 |

6.6 大気汚染による曝露量

6.6.1 推計の方法

大気汚染防止法にもとづき、地方公共団体において有害大気汚染物質の大気環境モニタリングが行われており、TCM も調査対象とされている⁴³⁾。平成 9 年度から平成 17 年度の調査結果は表 6-17 のとおりである。

塩津ら⁷⁾は、平成 9 年 5 月から 6 月にかけて、3,867 人を対象として、平日および休日の 24 時間の生活を調票に記録する生活時間調査を行った。回収数は、2,080 で回収率は 53.8%であった。調査票は、調査日の行動(20 種類)および行動場所(6 種類)を 15 分単位で記録する方式をとった。6 種の行動場所は、屋内 4 種(家、学校、職場、それ以外の建物)、屋外、乗り物である。その結果、平日では、全体で屋外に滞在する割合は 5 %、時間に換算すると 1.2 時間であり、休日では 8 %、1.92 時間であった。

表 6-17 有害大気汚染物質モニタリング調査結果 (TCM) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁴³⁾

| 年度 | 地点数 | 検体数 | 平均 | 最小 | 最大 |
|----------|-----|--------|-------|---------|------|
| 平成 9 年度 | 325 | 2, 147 | 0. 36 | 0. 010 | 4. 7 |
| 平成 10 年度 | 337 | 2, 530 | 0. 46 | 0. 030 | 16 |
| 平成 11 年度 | 341 | 3, 667 | 0. 34 | 0. 045 | 4. 8 |
| 平成 12 年度 | 346 | 3, 810 | 0. 35 | 0. 019 | 4. 7 |
| 平成 13 年度 | 350 | 3, 779 | 0. 29 | 0. 0060 | 3. 1 |
| 平成 14 年度 | 354 | 3, 982 | 0. 27 | 0. 039 | 4. 2 |
| 平成 15 年度 | 371 | 4, 313 | 0. 24 | 0. 027 | 2. 3 |
| 平成 16 年度 | 366 | 4, 239 | 0. 26 | 0. 063 | 1. 8 |
| 平成 17 年度 | 402 | 4, 623 | 0. 32 | 0. 032 | 39 |

6.6.2 推計の結果

TCM に関して、環境省の有害大気汚染物質モニタリング調査結果をもとに、屋外の滞在時間については、平均的な値として、塩津らの調査結果から、平日 (週 5 日)・休日 (週 2 日) の加重平均をとって 1. 41 時間、また、長時間のものとして一日中屋外に滞在する場合を仮定して 24 時間をとって、気相曝露量を推計すると表 6-18 のとおりとなる。TCM 濃度の全国の平均値に対して、屋外に 1. 41 時間滞在した場合は、0. 212~0. 405 $\mu\text{g}/\text{day}$ (各年度の平均値 : 0. 283 $\mu\text{g}/\text{day}$)、屋外に 24 時間滞在した場合は、3. 60~6. 90 $\mu\text{g}/\text{day}$ (各年度の平均値 : 4. 82 $\mu\text{g}/\text{day}$) の気相曝露量となるが、TCM 濃度の全国の最大値に対して、屋外に 1. 41 時間滞在した場合は、1. 59~34. 4 $\mu\text{g}/\text{day}$ (各年度の平均値 : 7. 89 $\mu\text{g}/\text{day}$) の気相曝露量であり、屋外に 24 時間滞在した場合は、27. 0~585 $\mu\text{g}/\text{day}$ (各年度の平均値 : 134 $\mu\text{g}/\text{day}$) と気相曝露量は大きな値となる。

なお、本研究の実測調査で得られた屋外におけるトリハロメタン濃度の中央値を用いて 24 時間滞在した場合の気相曝露量を求めると、TCM 3. 33 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM 0. 21 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCМ 0. 21 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM 0. 42 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、THHM 4. 38 $\mu\text{g}/\text{day}$ となった。

表 6-18 大気汚染由来の TCM の気相曝露量 (μg/day)

| 年度 | 最大値 | | 平均値 | |
|----------|-------|----------|-------|----------|
| 屋外滞在時間 | 24 時間 | 1. 41 時間 | 24 時間 | 1. 41 時間 |
| 平成 9 年度 | 70. 5 | 4. 14 | 5. 40 | 0. 317 |
| 平成 10 年度 | 240 | 14. 1 | 6. 90 | 0. 405 |
| 平成 11 年度 | 72. 0 | 4. 23 | 5. 10 | 0. 300 |
| 平成 12 年度 | 70. 5 | 4. 14 | 5. 25 | 0. 308 |
| 平成 13 年度 | 46. 5 | 2. 73 | 4. 35 | 0. 256 |
| 平成 14 年度 | 63. 0 | 3. 70 | 4. 05 | 0. 238 |
| 平成 15 年度 | 34. 5 | 2. 03 | 3. 60 | 0. 212 |
| 平成 16 年度 | 27. 0 | 1. 59 | 3. 90 | 0. 229 |
| 平成 17 年度 | 585 | 34. 4 | 4. 80 | 0. 282 |

6. 7 その他の曝露量

6. 7. 1 水泳プールにおける曝露量

(1) 調査内容および結果

水泳用プールについては、厚生労働省から「水泳用プールの衛生基準」が示され⁴⁴⁾、水質基準として、「遊離残留塩素濃度は、0. 4 mg/L 以上であること。また、1. 0 mg/L 以下であることが望ましいこと。」、「総トリハロメタンは、暫定目標値としておおむね 0. 2 mg/L 以下が望ましいこと。」と定められ、維持管理基準として、「プール水は、常に消毒を行うこと。また、遊離残留塩素濃度がプール内で均一になるように管理すること。」、「遊離残留塩素濃度が 0. 4 mg/L を下回った場合は、水泳を一時中止し、塩素剤を追加するなどにより遊離残留塩素濃度を 0. 4 mg/L 以上としてから水泳を再開すること。」とされている。すなわち、水泳プールでは、衛生水準を確保する観点から、塩素剤が追加されており、その結果トリハロメタンが生成することも認識した上で基準が設定されている。

野崎ら⁴⁵⁾は、平成 11 年度、我が国のプールの水質基準項目の内容、基準等を検討するために、国内のプール水の実態調査を行った。調査対象プールは、東京 54 箇所、大阪 20 箇所の合計 74 箇所である。夏（7 月 26 日～9 月 27 日）は、74 箇所（営業プール 54 箇所（屋内 29 箇所）、学校プール 20 箇所（屋内 3 箇所））、冬（11 月 4 日～12 月 9 日）は 29

箇所（営業プールのみ、屋内 25 箇所）で水中のトリハロメタン等の調査を行った。

調査の結果を表 6-19 に整理した。全体では、TCM は最大値 207 $\mu\text{g/L}$ 、平均値 32.8 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 25.0 $\mu\text{g/L}$ であり、TTHM は最大値 212 $\mu\text{g/L}$ 、平均値 36.3 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 28.0 $\mu\text{g/L}$ であり、夏期の営業プール水中の濃度が高い傾向にあった。

これを表 6-2 に示した平成 17 年度の水道事業体の給水栓水等におけるトリハロメタンの濃度と比較すると、東京都（東品川）の給水栓水の年間平均値は、TCM 2.2 $\mu\text{g/L}$ 、TTHM 7.7 $\mu\text{g/L}$ であることから、プール水の平均値は TCM で 15 倍、TTHM で 4.7 倍の値であった。また、平成 17 年度の全国の水道事業体の給水栓水等の年間平均値の最大値は TCM 53 $\mu\text{g/L}$ 、TTHM 82 $\mu\text{g/L}$ であり、これと比較すると、プール水の最大値は、TCM で 3.9 倍、TTHM で 2.6 倍であり、プール水の平均値は、TCM で 0.61 倍、TTHM で 0.44 倍の値であった。

有賀ら⁴⁶⁾は、平成 15 年 2 月に東京都内の遊泳用屋内プール 20 施設において、プール水、原水の水道水、室内空気（7 施設のみ）を採取し、トリハロメタン等を測定した。なお、室内空気のトリハロメタンは TCM および DBCM について測定された。プール水は、任意のコーナー 1 箇所から採取され、室内空気は、空気採取用のチューブをプール上に渡されているロープまたはプールサイドの床から高さが概ね 1 m の壁に固定して 24 時間採取された。プール水中の TTHM は、最大値 112.1 $\mu\text{g/L}$ 、平均値 41.2 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 41.9 $\mu\text{g/L}$ であった。TCM は、最大値 108.8 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 39.5 $\mu\text{g/L}$ 、DBCM は、最大値 3.4 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 1.65 $\mu\text{g/L}$ 、DBCM は 7 施設が検出限界以下で、他の 13 施設は 0.1～0.3 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。TBM は 4 施設から 0.1～0.5 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出された。室内空気中の濃度については、TCM は、最大値 281.9 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 134.0 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 82.8 $\mu\text{g/m}^3$ 、DBCM は、最大値 6.1 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 1.4 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 0.3 $\mu\text{g/m}^3$ であった。

TCM および DBCM について、プール水中濃度と室内空気中濃度の関係は、図 6-4 および図 6-5 に示すように、高い相関がみられ、相関係数 r は、TCM 0.86、DBCM 0.97 であった。一次回帰式は、TCM : $y = 2.95x + 9.60$ 、DBCM : $y = 4.55x + 0.32$ (x : 水中濃度、 y : 空気中濃度) となった。表 6-19 に示した野崎らのデータのうち、条件が近似している冬季の営業プールについて、これらの回帰式を用いて室内空気中の濃度を推計すると、TCM について最大値 254 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 71.5 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 53.8 $\mu\text{g/m}^3$ となり、DBCM について、最大値 14.0 $\mu\text{g/m}^3$ 、平均値 3.4 $\mu\text{g/m}^3$ 、中央値 2.6 $\mu\text{g/m}^3$ となり、有賀らの実測値と同程度の値となった。

表 6-19 プール水中のトリハロメタン濃度に関する調査結果 (μg/L) ⁴⁵⁾

| | | 夏期営業プール | 夏期学校プール | 冬季営業プール | 全体 |
|------|-----|---------|---------|---------|-------|
| TCM | 最大値 | 207 | 43.0 | 83.0 | 207 |
| | 平均値 | 45.0 | 17.1 | 21.0 | 32.8 |
| | 中央値 | 41.5 | 15.5 | 15.0 | 25.0 |
| BDCM | 最大値 | 11.0 | 5.00 | 3.00 | 11.0 |
| | 平均値 | 3.68 | 2.10 | 1.33 | 2.71 |
| | 中央値 | 3.00 | 2.00 | 1.00 | 2.00 |
| DBCM | 最大値 | 3.00 | 4.00 | 3.00 | 4.00 |
| | 平均値 | 1.07 | 0.925 | 0.672 | 0.932 |
| | 中央値 | 0.500 | 1.00 | 0.500 | 0.500 |
| TBM | 最大値 | 5.00 | 1.00 | 3.00 | 5.00 |
| | 平均値 | 0.694 | 0.525 | 0.586 | 0.631 |
| | 中央値 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| TTHM | 最大値 | 212 | 49.0 | 84.0 | 212 |
| | 平均値 | 49.7 | 19.9 | 22.6 | 36.3 |
| | 中央値 | 44.5 | 18.5 | 16.0 | 28.0 |

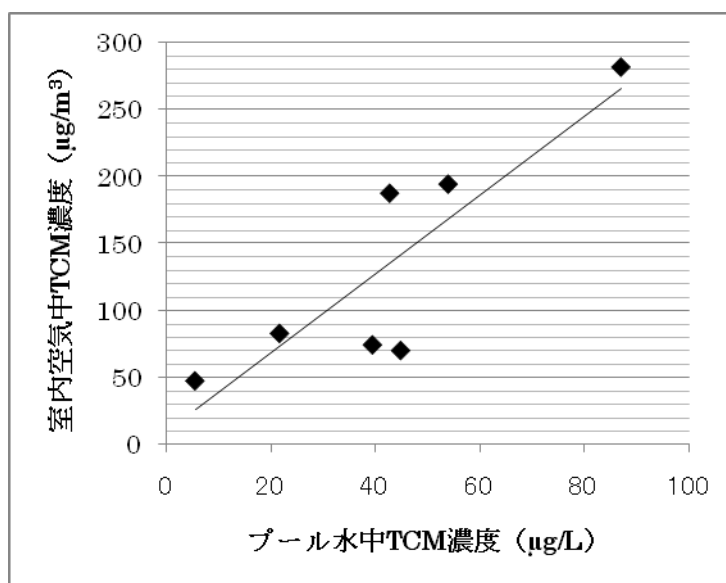


図 6-4 プール水中 TCM 濃度と室内空气中 TCM 濃度の関係 ⁴⁶⁾

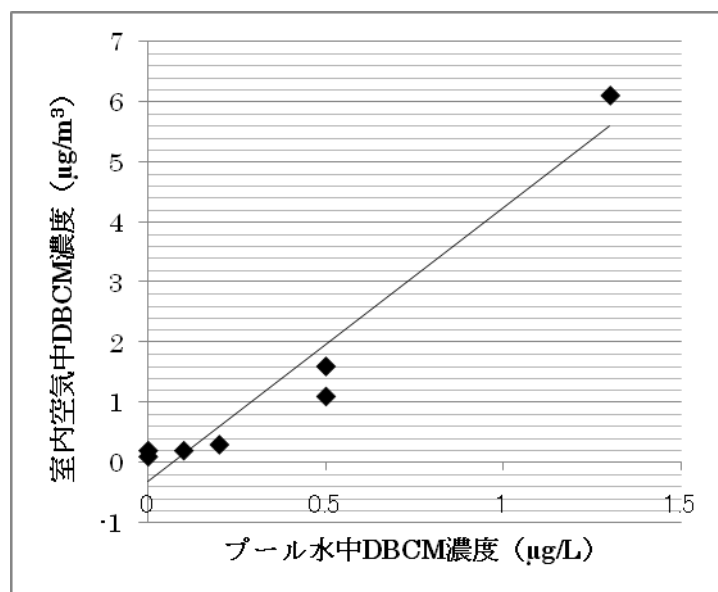


図 6-5 プール水中 DBCM 濃度と室内空气中 DBCM 濃度の関係 ⁴⁶⁾

SSF 笹川スポーツ財団では、平成 4 年から隔年でスポーツライフに関する調査を実施している。平成 14 年に実施された調査 ⁴⁷⁾ は、全国の市区町村の居住する満 20 歳以上の男女 3,000 人を対象として、5 月から 6 月に、市部 166 地点、郡部 44 地点、計 210 地点において、層化 2 段無作為抽出法で訪問留置法により、運動・スポーツの実施の有無、実施種目（主な 5 種目）、実施頻度、実施時期、運動強度、利用施設・場所等について実施された。有効回収数は 2,267（男性 1,107、女性 1,160）で回収率は 75.6%であった。

過去 1 年間に行った運動・スポーツ種目に対する回答として、水泳は全国平均で 9.2%（男性 8.2%、女性 10.1%）であり、地域別では関東地方が 11.0%と最も多く、中国地方が 6.0%と最も少なかった。また、年代では、30 代が 14.6%と最も多く、70 歳以上が 3.2%と最も少なかった。実施頻度については、表 6-20 に示すように、平均で 44.33 回/年であり、年 1 回以上月 1 回未満が 48.8%と多かったが、週 2 回以上も 17.6%あった。1 回の実施時間については、表 6-21 に示すように、平均 74.40 分であり、31 分から 60 分が 42.4%と多かったが、女性では 121 分以上が 5.0%あった。

その後、水泳の実施率が下がり、スポーツライフに関する調査では、水泳の実施頻度および実施時間については集計・公表されていないが、平成 18 年 6 月から 7 月にかけて実施された調査では、有効回答者数 1,867 人であり、過去 1 年間に行った運動・スポーツの実施率に関して、水泳は、7.5%（男性 7.4%、女性 7.6%）であった ⁴⁸⁾。

以上により、水泳を実施した場合の年間実施回数の平均を 44.33 回、1 回の実施時間の

平均 74.40 分を用いて、1 日おける呼吸量を 15 m^3 とすると、年間を通じての平均的な 1 日当たりの水泳実施時の呼吸量は、 $15 (\text{m}^3/\text{day}) \times (44.33 \text{ 回}/\text{yr} \times 74.40 \text{ min}/\text{回}) \times (1 \text{ hr}/60\text{min}) \times (1 \text{ day}/24 \text{ hr}) \times (1 \text{ yr}/365 \text{ day}) = 0.03036 (\text{m}^3/\text{day})$ と推計され、また、水泳の実施頻度を週 2 回 (年間 104 回)、1 回当たりの時間を 120 分と多く想定すると、1 日当たりの水泳実施時の呼吸量は、 $15 (\text{m}^3/\text{day}) \times (104 \text{ 回}/\text{yr} \times 120 \text{ min}/\text{回}) \times (1 \text{ hr}/60\text{min}) \times (1 \text{ day}/24\text{hr}) \times (1 \text{ yr}/365\text{day}) = 0.07123 (\text{m}^3/\text{day})$ と推計された。

表 6-20 水泳の実施頻度 (%) ⁴⁷⁾

| 対象 | 年 1 回以上 月 1 回未満 (年に 1～ 11 回) | 月 1 回以上 週 1 回未満 (年に 12～ 51 回) | 週 1 回以上 週 2 回未満 (年に 52 回 ～103 回) | 週 2 回以上 (年に 104 回以上) | 無回答 | 平均 (回/年) |
|---------|---------------------------------------|--|---|----------------------------|-----|-------------|
| 総数(170) | 48.8 | 19.4 | 13.5 | 17.6 | 0.6 | 43.33 |
| 男性(69) | 52.2 | 14.5 | 14.5 | 17.4 | 1.4 | 42.90 |
| 女性(101) | 46.5 | 22.8 | 12.9 | 17.8 | － | 43.62 |

注) 対象欄の () は、過去 1 年間に行った運動・スポーツ種目のうち、実施回数の多いものから 5 位以内に「水泳」が含まれていた回答数

表 6-21 水泳の実施時間 (%) ⁴⁷⁾

| 対象 | 15 分以 内 | 16～30 分以内 | 31～60 分以内 | 61～90 分以内 | 91～120 分以内 | 121 分 以上 | 無回答 | 平 均 (分) |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|-----|------------|
| 総数(170) | 2.9 | 16.5 | 42.4 | 7.1 | 27.1 | 2.9 | 1.2 | 74.40 |
| 男性(69) | 4.3 | 11.6 | 43.5 | 5.8 | 31.9 | － | 2.9 | 74.93 |
| 女性(101) | 2.0 | 19.8 | 41.6 | 7.9 | 23.8 | 5.0 | － | 74.06 |

注) 表 6-20 と同様。

(2) 水泳プールにおける気相曝露量の推計

以上のデータにもとづき、水泳プールにおけるトリハロメタンの気相曝露量を推計すると表 6-22 のとおりとなる。有賀らの冬季の屋内プールの室内空気中の TCM および DBCM の実測値の最大値、平均値および中央値、並びに、野崎らの冬季の屋内プールの水中の TCM

および DBCM から回帰式により推計した屋内空气中濃度の最大値、平均値および中央値に対して、①水泳の実施頻度 104 回/年、1 回当たりの実施時間 120 分とした場合、②平均的な推計として、水泳の実施頻度 44.33 回/年、1 回当たりの実施時間 74.40 分とした場合について計算した。

その結果、TCM の気相曝露量について、有賀ら、野崎らの各調査の最大値に対して 8～20 $\mu\text{g/day}$ 、平均値に対して 2～10 $\mu\text{g/day}$ 、中央値に対して 2～6 $\mu\text{g/day}$ 、DBCM の気相曝露量について、各調査の最大値に対して 0.2～1 $\mu\text{g/day}$ 、平均値に対して 0.04～0.2 $\mu\text{g/day}$ 、中央値に対して 0.01～0.2 $\mu\text{g/day}$ という推計結果が得られた。

表 6-22 プールにおける水泳時の TCM および DBCM の気相曝露量の推計 ($\mu\text{g/day}$)

| 項目 | 調査 | 条件 | 最大値 | 平均値 | 中央値 |
|------|--------|------------------------|-------|-------|-------|
| TCM | 有賀らの調査 | 104 回/年 120 分/回 | 20.1 | 9.55 | 5.90 |
| | | 44.33 回/年 74.40 分/回 | 8.56 | 4.07 | 2.51 |
| | 野崎らの調査 | 104 回/年 120 分/回 | 18.1 | 5.09 | 3.83 |
| | | 44.33 回/年 74.40 分/回 | 7.71 | 2.17 | 1.63 |
| DBCM | 有賀らの調査 | 104 回/年 120 分/回 | 0.435 | 0.100 | 0.021 |
| | | 44.33 回/年 74.40 分/回 | 0.185 | 0.043 | 0.009 |
| | 野崎らの調査 | 104 回/年 120 分/回 | 0.997 | 0.242 | 0.185 |
| | | 44.33 回/年 74.40 分/回 | 0.425 | 0.103 | 0.079 |

(3) 水泳プールにおける経皮曝露量の推計

6.5 で用いた手法により水泳時の経皮曝露量を推計した。体表面積は16,900cm²とした。水中濃度は、表 6-19 に示す野崎らのデータを用いた。推計した結果を表 6-23 に示す。

表 6-23 プール水中のトリハロメタンの経皮曝露量の推計結果 (µg/day)

| | | 夏期営業プール | | 夏期学校プール | | 冬季営業プール | | 全体 | |
|------------|-----|---------|-------|---------|------|---------|-------|-------|-------|
| 水泳頻度 (回/年) | | 44.3 | 104 | 44.3 | 104 | 44.3 | 104 | 44.3 | 104 |
| 水泳時間 (分) | | 74.4 | 120 | 74.4 | 120 | 74.4 | 120 | 74.4 | 120 |
| TCM | 最大値 | 108 | 325 | 22.4 | 67.6 | 43.2 | 130 | 108 | 325 |
| | 平均値 | 23.4 | 70.7 | 8.87 | 26.8 | 10.9 | 33.0 | 17.1 | 51.6 |
| | 中央値 | 21.6 | 65.2 | 8.07 | 24.4 | 7.81 | 23.6 | 13.0 | 39.3 |
| BDCM | 最大値 | 4.73 | 14.9 | 2.15 | 6.79 | 1.29 | 4.08 | 4.73 | 14.9 |
| | 平均値 | 1.58 | 4.99 | 0.903 | 2.85 | 0.571 | 1.80 | 1.16 | 3.68 |
| | 中央値 | 1.29 | 4.08 | 0.860 | 2.72 | 0.430 | 1.36 | 0.860 | 2.71 |
| DBCM | 最大値 | 1.70 | 5.03 | 2.27 | 6.71 | 1.70 | 5.03 | 2.27 | 6.71 |
| | 平均値 | 0.608 | 1.80 | 0.524 | 1.55 | 0.381 | 1.13 | 0.528 | 1.56 |
| | 中央値 | 0.283 | 0.838 | 0.566 | 1.68 | 0.283 | 0.838 | 0.283 | 0.838 |
| TBM | 最大値 | 3.84 | 10.7 | 0.768 | 2.14 | 2.30 | 6.42 | 3.84 | 10.7 |
| | 平均値 | 0.533 | 1.48 | 0.403 | 1.12 | 0.450 | 1.25 | 0.484 | 1.35 |
| | 中央値 | 0.384 | 1.07 | 0.384 | 1.07 | 0.384 | 1.07 | 0.384 | 1.07 |

6.7.2 公衆浴場等での曝露量

公衆浴場法および旅館業法では、衛生に必要な措置について都道府県が条令で定められており、厚生労働省は、条令等にレジオネラ症発生防止対策を盛り込むに当たっての指針を示している⁴⁹⁾。指針では、衛生に関する必要な措置として、「原湯を貯留する貯湯槽の温度を、通常の使用状態において、湯の補給口、底部等に至るまで60度以上に保ち、かつ、最大使用時においても55度以上に保つこと。ただし、これにより難しい場合には、レジオネラ属菌が繁殖しないように貯湯槽内の湯水の消毒を行うこと。」「浴槽水の消毒に当たっては、塩素系薬剤を使用し、浴槽水中の遊離残留塩素濃度を頻繁に測定して、通常0.2ないし0.4 mg/L程度を保ち、かつ、遊離残留塩素濃度は最大1.0 mg/Lを超えないよう努

めるとともに、当該測定結果は検査の日から3年間保管すること。」とされている。

高橋ら⁵⁰⁾は、平成17年10月および平成18年10月に、旅館・ホテルの室内温泉大浴場（掛け流し浴槽施設）5箇所および井戸水を原水とした銭湯（循環式浴槽施設）6箇所において、浴槽水および室内の空気に含まれるトリハロメタンを測定した。その結果は表6-24に示すとおりであり、掛け流しの旅館・ホテルの温泉大浴場では、浴槽水中のTTHM濃度は、最大値34.8 µg/L、平均値7.52 µg/L、中央値1.00 µg/Lであり、室内空気中のTTHM濃度は、最大値12.7 µg/m³、平均値4.64 µg/m³、中央値2.70 µg/m³であった。循環式浴槽施設の銭湯では、浴槽水中のTTHM濃度は、それぞれ最大値243.1 µg/L、平均値70.3 µg/L、中央値33.3 µg/Lであり、室内空気中のTTHM濃度は、最大値290 µg/m³、平均値107 µg/m³、中央値59.1 µg/m³であった。Wilcoxon-Mann-Whitney 符号順位検定を行ったところ、掛け流しの温泉大浴場と循環式浴槽の銭湯について、水中および浴室内空気中のTTHM濃度は有意な差（有意水準：1 %（空气中濃度）、5 %（水中濃度））があった。なお、銭湯の空气中的TCM濃度の最大値については270 µg/m³と報告されている。

表6-24 旅館・ホテルの大浴場（掛け流し浴槽施設）と銭湯（循環式浴槽施設）における浴槽水中と浴室内空気中のTTHMの調査結果⁵¹⁾

| 調査施設 | 浴槽水中の濃度 (µg/L) | 浴室内空気中の濃度 (µg/m ³) |
|----------|----------------|--------------------------------|
| 【旅館・ホテル】 | | |
| A | 1.8 | 2.7 |
| B | 0.0 | 6.6 |
| C | 0.0 | 0.3 |
| D | 1.0 | 0.9 |
| E | 34.8 | 12.7 |
| 【銭湯】 | | |
| 1 | 21.2 | 30.5 |
| 2 | 29.3 | 153.5 |
| 3 | 243.1 | 290.1 |
| 4 | 66.4 | 50.8 |
| 5 | 37.2 | 60.4 |
| 6 | 24.3 | 57.7 |

表 6-24 に示した浴室内空気中の濃度から気相曝露量を推計すると表 6-25 のとおりとなった。気相曝露量の推計に当たっては、式(5.1)および式(5.2)を用いた。

曝露時間に相当する入浴時間は、平均的な値として 30 分、最大値の相当する値として 60 分を用いた。

TTHM の気相曝露量については、入浴時間 60 分の場合、最大値 181 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 37.9 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 19.1 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。入浴時間 30 分の場合、最大値 90.7 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 18.9 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 9.53 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

TCM の銭湯の浴室内空気中の濃度については、最大値は前述のとおり 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、TTHM 濃度の概ね 9 割を示したことから、TTHM 濃度に 0.9 を乗じて、平均値 96.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値 53.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とし、気相曝露量を求めると、入浴時間 60 分の場合、最大値 169 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 60.2 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 33.3 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。入浴時間 30 分の場合、最大値 84.4 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 30.1 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 16.6 $\mu\text{g}/\text{day}$ となる。

TCM の銭湯における経皮曝露量については、家庭での入浴の場合と同様に、6.5 で用いた手法により推計した。

吸収率 FA : 1、Kp : 0.16 cm/hr 、SA : 16,900 cm^2 、 τ : 0.27 hr として経皮曝露量を算定した。その結果、入浴時間 60 分の場合、最大値 853 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 246 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 117 $\mu\text{g}/\text{day}$ となった。入浴時間 30 分の場合、最大値 601 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、平均値 174 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 82.2 $\mu\text{g}/\text{day}$ となった。

表 6-25 旅館・ホテルの大浴場（掛け流し浴槽施設）と銭湯（循環式浴槽施設）
における TTHM の気相曝露量の推計結果

| 調査施設 | 気相曝露量 (μg/day) | |
|--------|----------------|-----------|
| | 入浴時間 30 分 | 入浴時間 60 分 |
| 旅館・ホテル | | |
| A | 0.844 | 1.69 |
| B | 2.06 | 4.13 |
| C | 0.0938 | 0.188 |
| D | 0.281 | 0.563 |
| E | 3.97 | 7.94 |
| 銭湯 | | |
| 1 | 9.53 | 19.1 |
| 2 | 48.0 | 95.9 |
| 3 | 90.7 | 181 |
| 4 | 15.9 | 31.8 |
| 5 | 18.9 | 37.8 |
| 6 | 18.0 | 36.1 |

6.8 トリハロメタンの曝露量のまとめ

以上において推計を行ったトリハロメタンの各経路による曝露量について表 6-26 にまとめた。

表 6-26 トリハロメタンの経路別曝露量 (µg/day)

| 経路 | データ | 水準 | TCM | BDCM | DBCM | TBM | TTHM |
|-----------------------|--|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 水道水の 飲用 | 本 研 究 の実測 | 最大値 | 14.5 | 15.8 | 8.34 | 7.65 | 36.5 |
| | | 平均値 | 6.07 | 6.16 | 4.05 | 1.47 | 17.7 |
| | | 中央値 | 6.09 | 5.61 | 3.88 | 0.73 | 17.9 |
| | | 最小値 | 0.26 | 0.30 | 0.67 | 0.50 | 1.97 |
| | 全 国 の 水 道 事 業 体 の 測定値 | 年間平均値の最大値 | 106 | 56 | 160 | 78 | 164 |
| | | 年間平均値の上位 5%値 | 34 | 20 | 20 | 8 | 66 |
| | | 東京都の給水栓 | 4.4 | 4.6 | 4.6 | 1.8 | 15.4 |
| 水道水の 気相曝露 量(浴室) | 本 研 究 の実測 | 最大値 | 30.0 | 19.0 | 11.9 | 2.92 | 58.0 |
| | | 平均値 | 8.15 | 5.69 | 3.28 | 0.605 | 17.5 |
| | | 中央値 | 4.73 | 3.51 | 3.00 | 0.308 | 11.8 |
| | | 最小値 | 0.125 | 0.018 | 0.018 | 0.035 | 0.45 |
| | 全 国 の 水 道 事 業 体 の 測 定 値 か ら の 推 計 | 年間平均値の最大値 (入浴時間 60 分) | 346 | 181 | 200 | 43.7 | 459 |
| | | 年間平均値の最大値 (入浴時間 30 分) | 173 | 90.5 | 100 | 21.8 | 229 |
| | | 年間平均値の上位 5%値 (入浴時間 60 分) | 112 | 61.8 | 28.2 | 5.18 | 182 |
| | | 年間平均値の上位 5%値 (入浴時間 30 分) | 56.0 | 30.9 | 14.1 | 2.59 | 91.0 |
| | | 東京都の給水栓の年間平均値 (入浴時間 60 分) | 15.7 | 10.8 | 9.38 | 1.77 | 39.3 |
| | | 東京都の給水栓の年間平均値 (入浴時間 30 分) | 7.87 | 5.42 | 4.69 | 0.886 | 19.6 |
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|-----------------------|------------------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 水道水の 気相曝露 量(台所) | 本 研 究 の実測 | 最大値 | 3.33 | 2.32 | 2.36 | 0.745 | 7.38 |
| | | 平均値 | 0.698 | 0.475 | 0.266 | 0.078 | 1.52 |
| | | 中央値 | 0.367 | 0.179 | 0.119 | 0.039 | 0.697 |
| | | 最小値 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | 濃度データは本研 究 の 実 測 | 最大値 (在室 200 分) | 20.2 | 10.2 | 3.44 | 1.10 | 34.1 |
| | | 平均値 (在室 200 分) | 3.03 | 1.82 | 0.969 | 0.342 | 6.16 |
| | | 中央値 (在室 200 分) | 1.59 | 0.923 | 0.556 | 0.273 | 3.38 |
| | | 最大値 (在室 312 分) | 31.5 | 15.9 | 5.37 | 1.71 | 53.2 |
| | | 平均値 (在室 312 分) | 4.73 | 2.83 | 1.51 | 0.533 | 9.60 |
| | | 中央値 (在室 312 分) | 2.48 | 1.44 | 0.868 | 0.426 | 5.28 |
| 水道水の 気相曝露 量(居間) | 本 研 究 の実測 | 最大値 | 17.5 | 12.2 | 7.80 | 2.12 | 35.8 |
| | | 平均値 | 6.85 | 3.97 | 2.40 | 0.675 | 13.8 |
| | | 中央値 | 4.86 | 2.55 | 1.75 | 0.519 | 9.40 |
| | | 最小値 | 0.139 | 0.139 | 0.278 | 0.278 | 2.88 |
| | 濃度データは本研 究 の 実 測 | 最大値 (在室 16 時間) | 17.5 | 12.2 | 7.80 | 2.12 | 35.8 |
| | | 平均値 (在室 16 時間) | 6.85 | 3.97 | 2.40 | 0.675 | 13.8 |
| | | 中央値 (在室 16 時間) | 4.86 | 2.55 | 1.75 | 0.519 | 9.40 |
| | | 最大値 (在室 24 時間) | 26.3 | 18.3 | 11.7 | 3.18 | 53.8 |
| | | 平均値 (在室 24 時間) | 10.3 | 5.95 | 3.60 | 1.01 | 20.7 |
| | | 中央値 (在室 24 時間) | 7.29 | 3.82 | 2.63 | 0.778 | 14.1 |
| 食事によ る曝露量 | 環 境 省 の 陰 膳 調 査 | 最大値 | 29 | | | | |
| | | 算術平均値の平均値 | 8.6 | | | | |
| | | 幾何平均値の平均値 | 6.5 | | | | |
| | そ の 他 の 陰 膳 調 査 | 最大値の最大値 | 173 | 3.53 | 1.70 | 0.48 | |
| | | 幾何平均値の範囲 | 4.99- 26.8 | 0.71- 0.90 | 0.15- 0.59 | 0.16- 0.27 | |
| | | 最小値 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | マーケットバ スケツト方 式 | 最大値合計 | 7.56 | 0.448 | | | |
| | | 平均値合計 | 2.56 | | | | |
| | | 文献値(曝露量推計値) ¹⁵⁾ | 32.5 | 3.8 | 0.6 | | |

| | | | | | | | |
|-------------|-------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 経皮曝露量(入浴) | 本研究の実測値 | 最大値 | 19.3 | 15.3 | 15.6 | 20.2 | 61.8 |
| | | 平均値 | 7.52 | 6.39 | 5.58 | 2.65 | 22.1 |
| | | 中央値 | 7.27 | 5.66 | 4.97 | 1.33 | 18.2 |
| | | 最小値 | 0.220 | 0.386 | 1.25 | 0.566 | 3.52 |
| | 全国の水道事業体の測定値からの推計 | 年間平均値の最大値(入浴時間 60 分) | 207 | 88.4 | 343 | 232 | |
| | | 年間平均値の最大値(入浴時間 30 分) | 146 | 65.8 | 248 | 155 | |
| | | 年間平均値の上位 5%値(入浴時間 60 分) | 66.3 | 31.6 | 42.8 | 23.8 | |
| | | 年間平均値の上位 5%値(入浴時間 30 分) | 46.7 | 23.5 | 31.0 | 15.9 | |
| | | 東京都の給水栓の年間平均値(入浴時間 60 分) | 8.58 | 7.26 | 9.85 | 5.36 | |
| | | 東京都の給水栓の年間平均値(入浴時間 30 分) | 6.04 | 5.40 | 7.13 | 3.59 | |
| 大気汚染による気相曝露 | 環境省調査 | 最大値(滞在 24 時間) | 585 | | | | |
| | | 最大値(滞在 1.41 時間) | 34.4 | | | | |
| | | 平均値(滞在 24 時間) | 4.82 | | | | |
| | | 平均値(滞在 1.41 時間) | 0.283 | | | | |
| | 本研究の実測値 | 中央値(滞在 24 時間) | 3.33 | 0.21 | 0.21 | 0.42 | 4.38 |
| 水泳による気相曝露 | 実測調査 | 最大値(104 回、120 分) | 20.1 | | 0.435 | | |
| | | 最大値(44.3 回、74.4 分) | 8.56 | | 0.185 | | |
| | | 平均値(104 回、120 分) | 9.55 | | 0.100 | | |
| | | 平均値(44.3 回、74.4 分) | 4.07 | | 0.043 | | |
| | | 中央値(104 回、120 分) | 5.90 | | 0.021 | | |
| | | 中央値(44.3 回、74.4 分) | 2.51 | | 0.009 | | |
| | 水中濃 | 最大値(104 回、120 分) | 18.1 | | 0.997 | | |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------|-------|-------|-------|------|
| | 度の実測調査にもとづく推計 | 最大値(44.3回、74.4分) | 7.71 | | 0.425 | | |
| | | 平均値(104回、120分) | 5.09 | | 0.242 | | |
| | | 平均値(44.3回、74.4分) | 2.17 | | 0.103 | | |
| | | 中央値(104回、120分) | 3.83 | | 0.185 | | |
| | | 中央値(44.3回、74.4分) | 1.63 | | 0.079 | | |
| 水泳による経皮曝露 | 水中濃度の実測調査にもとづく推計 | 最大値(104回、120分) | 325 | 14.9 | 6.71 | 10.7 | |
| | | 最大値(44.3回、74.4分) | 108 | 4.73 | 2.27 | 3.84 | |
| | | 平均値(104回、120分) | 51.6 | 3.68 | 1.56 | 1.35 | |
| | | 平均値(44.3回、74.4分) | 17.1 | 1.16 | 0.528 | 0.484 | |
| | | 中央値(104回、120分) | 39.3 | 2.72 | 0.838 | 1.07 | |
| | | 中央値(44.3回、74.4分) | 13.0 | 0.860 | 0.283 | 0.384 | |
| 公衆浴場(銭湯)における気相曝露 | 実測調査にもとづく推計 | 最大値(入浴60分) | 169 | | | | 181 |
| | | 最大値(入浴30分) | 84.4 | | | | 90.7 |
| | | 平均値(入浴60分) | 60.2 | | | | 37.9 |
| | | 平均値(入浴30分) | 30.1 | | | | 18.9 |
| | | 中央値(入浴60分) | 33.3 | | | | 19.1 |
| | | 中央値(入浴30分) | 16.6 | | | | 9.53 |
| 公衆浴場(銭湯)における経皮曝露 | 実測調査にもとづく推計 | 最大値(入浴60分) | 853 | | | | |
| | | 最大値(入浴30分) | 601 | | | | |
| | | 平均値(入浴60分) | 246 | | | | |
| | | 平均値(入浴30分) | 174 | | | | |
| | | 中央値(入浴60分) | 117 | | | | |
| | | 中央値(入浴30分) | 82.2 | | | | |

6.9 毒性評価

6.9.1 水質基準等の設定における毒性評価

TCMの毒性については、我が国の厚生労働省、環境省、新エネルギー産業技術総合開発機構、日本産業衛生学会、WHO、WHO-IPCS、米国のEPA、Environment Canada and Health Canada等国内外で多くの機関において評価されている⁵¹⁾。これらの中から、他のトリハロメタン

も含め、我が国において水道水の水質基準値や大気環境の指針値が設定する際に行われた評価を中心に整理した。

(1)経口曝露の評価

トリハロメタンの水相経由の経口曝露の毒性評価については、水道水の水質基準の設定のため、厚生労働省の厚生科学審議会において検討が行われている。

同審議会の報告⁵²⁾によると、TCM については、げっ歯類を用いた長期試験では発がん性は認められるが、WHO (1994) の評価によれば、これらの発がん作用は遺伝毒性にもとづくものではないように考えられていることから、評価値の算定は閾値のある毒性の場合と同様に TDI 法にもとづくべきとしている。WHO (1996) のガイドライン値は、イヌの長期投与試験 (Heywood ら、1979) の LOAEL : 15mg/kg/day にもとづき算定されたが、その後、短期間 (3 週間) ではあるが、雌 B6C3F1 マウスに、TCM を強制経口投与により週 5 日で与えたところ、用量依存的変化として小葉中心壊死がみられ、NOAEL は 10 mg/kg/day が得られ (Larson らによる。)、Heywood らの試験結果より得られた LOAEL を補強するものであると考えられるとしている。TDI は、LOAEL : 15 mg/kg/day に週 6 日投与による補正を行い、不確実係数 : 1000 (個体差と種間差にそれぞれ 10、LOAEL の使用による係数 10) を適用し、12.9µg/kg/day と求められた。この TDI について、体重 50 kg で換算すると 645 µg/day となる。

なお、環境省の化学物質の環境リスク評価第 2 巻 (平成 15 年 3 月)⁵³⁾によると、TCM の経口曝露については、イヌの中・長期毒性試験から得られた LOAEL 15 mg/kg/day (GPT の増加、脂肪肝) が信頼性のある最小値であることから採用しており、これを曝露状況で補正して 13 mg/kg/day とし、さらに LOAEL であるため 10 で除した 1.3 mg/kg/day を無毒性量等として設定されている。

BDCM の水質基準値は、Aida ら (1992) の報告で得られた肝臓における慢性影響の LOAEL : 6.1 mg/kg/day をもとに算定することが妥当としている⁵²⁾。不確実係数 : 1000 (個体差と種間差それぞれに 10、LOAEL を使用したことによる係数 10) を適用し、TDI は 6.1 µg/kg/day とされている。この TDI について、体重 50 kg で換算すると 305 µg/day となる。

BDCM の水質基準値は、NTP (1985) で行われた 90 日間の試験における肝臓の組織病理学的損傷にもとづく NOAEL : 30 mg/kg/day をもとに算定することが妥当としている⁵²⁾。週 5 日曝露で補正し、不確実因子 : 1000 (個人差・種間差の因子 : 100、発癌性可能性と短期間試験による因子 : 10) を適用し、TDI は 21 µg/kg/day とされた。この TDI について、体重

50 kg で換算すると 1050 $\mu\text{g}/\text{day}$ となる。

TBM の水質基準値は、NTP (1989) で行われた 90 日間の試験における肝臓の組織病理学的損傷にもとづく NOAEL : 25 $\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$ を 5 日間曝露で補正し、不確実因子 1000 (個人差・種間差の因子 : 100、発がん性可能性と短期間試験による因子 : 10) を適用して、TDI は 17.9 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ とされた。この TDI について、体重 50kg で換算すると 895 $\mu\text{g}/\text{day}$ となる⁵²⁾。

(2) 吸入曝露の評価

TCM の気相経由の吸入曝露の毒性評価については、環境省の中央環境審議会において検討が行われ、平成 18 年 11 月に指針値が設定された⁵⁴⁾。指針値は、発がん性に係るリスク評価、発がん性以外の有害性に係るリスク評価について検討したうえで実施することとされている。なお、指針値の算出は、発がん性、発がん性以外の有害性別に文献を抽出、整理し、最も信頼性の高い文献から得られたデータにもとづいて、発がん性、発がん性以外の有害性に係る評価値を算出し、両者のうち低い方の数値を採用することとされている。

中央環境審議会大気部会健康リスク総合専門委員会の報告⁵⁵⁾によると、TCM の発がん性については、人への発がん性の可能性があるものの、人の疫学研究では量－反応関係を示す十分な知見が得られていないため、当該疫学研究から発がんに係る評価値を算出することは困難としている。一方、動物実験では、既に発がん性に関する一定の知見が得られており、かつ、発がん性に係るメカニズムには種差があるという明確な知見がないことから、動物実験の結果を人に外挿することにより、有害性に係る評価値が算出された。評価値の算出に当たっては、曝露点が多数あり、量－反応関係が明確であるとともに最新のデータであることなどから、Yamamoto の雄マウスへの 2 年間の吸入曝露実験の結果が用いられた。当該動物実験の結果において、腎がんが有意な増加を示さない濃度である 5 ppm (25 mg/m^3) を NOAEL とし、体内動態および感受性を踏まえた種差、個人差並びに発がんの影響の重大性を考慮し、不確実係数 (250) に加え、断続曝露から連続曝露への補正 (24 時間/6 時間 \times 7 日/5 日 = 5.6) を加味した総合的な係数 (1400) が用いられ、TCM の発がん性に係る評価値は 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と算出されている。

発がん性以外の有害性については、人への発がん性以外の有害性を示す知見が幾つか存在するものの、人の疫学研究では量－反応関係を示す十分な知見が得られていないため、当該疫学研究から発がん性以外の有害性に係る評価値を算出することは困難であるとしている。一方、動物実験では、既に発がん性以外の有害性に関する一定の知見が得られており、かつ、発がん性以外の有害性に係るメカニズムには種差があるという明確な知見がな

いことから、動物実験の結果を人に外挿することにより、有害性に係る評価値が算出された。当該値の算出に当たっては、曝露点が多数あり、量－反応関係が明確であるとともに最新のデータであることなどから、前述の雄マウスへの2年間の吸入曝露の結果が用いられた。当該動物実験の結果において鼻腔の骨肥厚、委縮および嗅上皮の呼吸上皮化生を引き起こす最小濃度である5 ppm (25 mg/m³) をLOAELとし、LOAELを用いること、体内動態および感受性を踏まえた種差並びに個人差を考慮した不確実係数(250)に加え、断続曝露から連続曝露への補正(24時間/6時間×7日/5日=5.6)を加味した総合的な係数(1400)を用いて、TCMの発がん性以外の有害性に係る評価値は18 µg/m³と算出されている。

以上の結果、発がん性に係る評価値および発がん性以外の有害性に係る評価値はともに18 µg/m³となり、TCMの指針値は年平均値18 µg/m³とされた。

1日の呼吸量を15 m³とすると、指針値に相当する1日当たりの曝露量は270 µg/dayとなる。

なお、環境省の化学物質の環境リスク評価第2巻⁵³⁾によると、吸入曝露については、マウスの中・長期毒性試験から得られたNOAEL(異型尿細管過形成などの腎組織病変)が信頼性のある最小値であることから同値を採用し、これを曝露状況で補正した4.3 mg/m³を無毒性量等として設定している。

(3) 経皮曝露の評価

国立医薬品食品衛生研究所が公表している国際化学物質安全性カード⁵⁶⁾⁵⁷⁾によると、TCMの皮膚への曝露の急性症状としては、「発赤、痛み、皮膚の乾燥」、ブロモホルムについては、「吸収される可能性あり！発赤、他の症状については「吸入」参照」とあり、吸入としては、「顔面紅潮、流涎、運動障害、痙攣、咳、めまい、頭痛、息苦しさ、意識喪失、ショック」が示されているが、これらは何れも高濃度の作業環境での影響である。

IPCSの環境保健クライテリア⁵⁸⁾では、クロロホルムの皮膚吸収について、ヒトや動物の皮膚を通して容易に吸収され、シャワー中の水からの多量のクロロホルムの皮膚吸収が立証されており、皮膚の水和は、クロロホルムの吸収を促進するようになっている。

米国のEPA⁴¹⁾は、水や土壌を通じた毒性影響については、皮膚への直接的影響であるアレルギー皮膚炎、蕁麻疹、炎症、皮膚癌以外の全身的な影響については、皮膚への浸透により起こるものとして、経口曝露から外挿する手法を示している。

6.9.2 米国の IRIS におけるトリハロメタンの評価

米国の EPA の IRIS⁵⁹⁾では、経口のレファレンスドース (RfD)、吸入のレファレンス濃度 (RfC) および発がん性の評価を実施している。RfD および RfC は、非発がん性の量-反応関係の定量的評価を行うものである。

トリハロメタンについて、表 6-28 に RfD、RfC、経口スロープファクター、飲料水のユニットリスク、飲料水の 10^{-5} リスクレベルの濃度、空気のユニットリスクおよび空気の 10^{-5} リスクレベルの濃度を示した。なお、参考に、データが豊富なベンゼンのデータも付記した。

表 6-27 IRIS におけるトリハロメタン等の非発がん性および発がん性の評価指標⁵⁹⁾

| | 非発がん性評価 | | 発がん性評価 | | | | |
|------|----------------------|-----------------------------|--|--|---|---|--|
| | RfD (mg/kg-day) | RfC (mg/m ³) | 経口スロープ ファクター (mg/kg-day) ⁻¹ | 飲料水ユニット リスク (μg/L) ⁻¹ | 飲料水 10 ⁻⁵ リスク 濃度 (μg/L) | 空気ユニット リスク (μg/m ³) ⁻¹ | 空気 10 ⁻⁵ リスク濃度 (μg/m ³) |
| TCM | 1×10^{-2} | | | | | 2.3×10^{-5} | 4×10^{-1} |
| BDCM | 2×10^{-2} | | 6.2×10^{-2} | 1.8×10^{-6} | 6 | — | |
| DBCM | 2×10^{-2} | | 8.4×10^{-2} | 2.4×10^{-6} | 4×10^0 | — | |
| TBM | 2×10^{-2} | | 7.9×10^{-3} | 2.3×10^{-7} | 4×10^1 | 1.1×10^{-6} | 9 |
| ベンゼン | 4.0×10^{-3} | 3×10^{-2} | 1.5×10^{-2} | 4.4×10^{-7} | 1×10^1 | 2.2×10^{-6} | 1.3 |
| | | | 5.5×10^{-2} | 1.6×10^{-6} | 1×10^2 | 7.8×10^{-6} | 4.5 |

6.9.3 複数媒体からの曝露による相乗的な影響に関する研究例

環境省では、大気や水、土壌等の複数の媒体からの曝露により、単一の媒体からの曝露よりも人の健康や生態系により大きな影響（複数媒体影響）を与えるおそれのある化学物質についての関心が高くなっているとして、複数媒体汚染化学物質調査研究を実施した⁶⁰⁾。平成5年度より動物実験による複数媒体曝露（吸入曝露と経口曝露を合わせた曝露）に関する調査研究を実施し、これまでに、TCM、1,4-ジオキサン、酢酸ビニル、1,2-ジクロロエタンおよびN,N-ジメチルホルムアミドについて実験が行われた。

このうち、TCM については、雄ラット (F344/DuCrj) (50 匹/群) を用いて2年間の曝露

実験が行われた⁶¹⁾。動物を吸入曝露チャンバー内に収容し、TCMを含む空気を曝露チャンバー内に吸気することにより吸入曝露させ、同時に、与える飲水にもTCMを混入させて経口曝露が行われた。吸入曝露は6時間/日、5日間/週の2年間、経口曝露は24時間/日、7日間/週の2年間であった。複数媒体曝露群（吸入曝露濃度が異なる3群）、吸入曝露群（吸入曝露濃度が異なる3群）、経口曝露群（1群）、対照群（1群）により実験が行われた。その結果、吸入曝露および経口曝露では腎臓腫瘍の発生はほとんど見られなかったが、複数媒体曝露では、顕著な発生増加が観察された。この複数媒体曝露での腎臓腫瘍の発生増加は、吸入曝露と経口曝露の影響が単に加算されたもの以上の影響と考えられた。

6.9.4 曝露量の評価方法

(1) 環境省の環境リスク初期評価等における方法

環境省の環境リスク評価第3巻⁶²⁾の化学物質の環境リスク初期評価によると、ガイドラインに従って作業を行って得られた無毒性量等は、経口曝露と吸入曝露についてそれぞれ設定し、原則として信頼性のある最小値を採用することにより、健康リスクの初期評価に用いる無毒性量等を設定することとされている。その上で、無毒性量等と曝露量の予測最大量から求めたmargin of exposure (MOE)を算出し、表6-28に示す判定基準に照らし、詳細な健康リスク評価を行う候補とするか否かについて判断することとなっている。閾値がない発がん性の場合は、国際機関等において用量－反応関係から求められたユニットリスク（吸入曝露の場合）およびスロープファクター（経口曝露の場合）を用い、次式によって、がんの過剰発生率を算出し、判定基準に照らし判断することとしている。

$$\text{がんの過剰発生率} = \text{ユニットリスク} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \times \text{吸入曝露量} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \cdots \cdots \text{式(6.7)}$$

$$\text{がんの過剰発生率} = \text{スロープファクター} (\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1} \times \text{経口曝露量} (\text{mg}/\text{kg}/\text{day}) \cdots \cdots \text{式(6.8)}$$

なお、独立行政法人製品評価技術基盤機構が実施している化学物質の初期リスク評価書⁶³⁾⁶⁴⁾も同様に、曝露経路別にMOEを算出し、今後さらに詳細な有害性情報の収集・解析の是非を判断している。

これらの曝露経路別に評価する手法は、経路別にエンドポイントが異なる場合は特に問題はないが、エンドポイントが同じような場合で、経口曝露と吸入曝露が同時に起こる物質では、曝露量の評価を過小に実施する可能性があることに留意することが必要と考えられる。

表 6-28 MOE に対応する判定基準⁶²⁾

| MOE | 判定 |
|--------------|----------------------|
| 10 未満 | 詳細な評価を行う候補と考えられる。 |
| 10 以上 100 未満 | 情報収集に努める必要があると考えられる。 |
| 100 以上 | 現時点では作業は必要ないと考えられる。 |
| — | 現時点ではリスクの判定ができない。 |

(2) 体内負荷量 (body burden) に換算する方法

曝露経路にかかわりなく評価を行っているものとしては、ダイオキシン類の例がある。ダイオキシン類については、毒性試験の結果をヒトにあてはめるに当たって、投与量を直接用いるのではなく、体内負荷量 (body burden) に換算してあてはめる考え方が導入されている。ダイオキシン類のように、高い蓄積性を有し、体内からの消失半減期に著しい種差の認められる化学物質のヒトにおける毒性を毒性試験の結果にもとづいて評価する場合には、動物での投与量や摂取量をそのままヒトに当てはめることは必ずしも適切ではないという考え方をしている⁶⁵⁾。

(3) 生理学的薬動力学モデル (PBPK モデル) による方法

体内に吸収された有害物質がどの程度標的臓器・組織に運ばれるかを把握し、標的臓器・組織を構成する細胞を用い、用量-反応関係を把握することにより、予見的健康リスク評価の枠組みを得るため、伝統的な健康リスク評価法で用いる経口・経気道曝露量に代えて標的臓器・組織の曝露量を、ヒト個体レベルでの用量-反応関係に代えて標的臓器・組織の細胞レベルでの用量-反応関係が用いられる新しい評価法に関する研究が実施されるようになってきている。体内に吸収された有害物質がどの程度標的臓器・組織に運ばれるかを把握するモデルが PBPK モデルである⁶⁶⁾。

米国の EPA は、ヒトのトリハロメタンの曝露に関して PBPK モデルを用いた解析を行っている⁶⁷⁾。

石川⁵¹⁾らは、PBPK モデルを用いると、経口投与試験データからでも吸入によるヒトでの有害性を論理的に推定できるとしているが、同時に、TCM の PBPK モデルは、パラメータに関するデータの不確実性を小さくすることが必要であり、現時点で十分検証されたものではないことを指摘している。

6.10 飲用および水道水の寄与率の検討のための総合評価

6.10.1 曝露量に関するモデル

6.8 でとりまとめたようにトリハロメタンについては種々の経路により曝露し、6.9 で述べたように毒性評価は経路別に行われる例が多い。一方、PBBK モデルを用いて総合的に評価している例⁶⁷⁾もあるが、TCM の評価についてパラメータに関するデータの不足も指摘されている⁵¹⁾。

経路別に曝露量を評価するとともに、トリハロメタンの全体曝露量に対する飲用および水道水の寄与率を推計するため、図 6-6 に示すいくつかのモデルを設定した。

横軸 (x 軸) は経口曝露量、縦軸 (y 軸) は吸入曝露量を示す。x 軸の X は経口曝露の評価値 (基準値) であり、y 軸の Y は吸入曝露の評価値 (基準値) を表す。曝露が経口または吸入に限られる場合は、これらの 2 点との比較により曝露量を評価することができる。経口曝露と吸入曝露が混在する場合は、第一象限にプロットされることになる。

なお、このモデルは 2 次元で表わしているが、経皮曝露の評価値 (基準値) を加えた場合は、経口、経皮、吸入の 3 次元のモデルとなる。

①の独立モデルについては、各経路の影響が異なり、独立的に作用する場合に適用されるものと理解される。経路によってエンドポイントが全く異なる場合は理想的に適用されるものと考えられる。しかしながら、TCM の場合では、多くの反復投与毒性試験結果から、経口および吸入での主たる標的器官は肝臓および腎臓であり、加えて、吸入試験では鼻腔への影響が認められている⁶⁸⁾。このことから、血液にまで対象物質が到達した場合は、曝露経路による違いはなくなるものと考えられ、独立モデルによる評価は危険側になると考えられる。健康影響が、他の経路による曝露に全く関係ない場合は、評価値 (基準値) と毒性が等価な位置は、この独立モデルのように、x 軸、y 軸と平行な直線で表わされる。

②の相加モデルは、各経路による曝露が加算されて影響が出ると考えるものである。曝露経路に関係なく、エンドポイントが同じ場合は、評価値 (基準値) と等価な位置は X と Y を結んだ直線上に並ぶものと考えられる。その直線は次式により表わされる。

$$x + \alpha y = \text{一定} \quad \cdots \cdots \text{式 (6.9)}$$

α は、経口曝露と吸入曝露の毒性発現の違いを補正する係数 (以下、「補正係数」という。) であり、吸収や代謝の速度等に関係するものと考えられる。なお、 $\alpha = 1$ とする場合は、経口曝露と吸入曝露を全く等価とみなすことになる。

③の相乗モデルは、経口曝露と吸入曝露の影響が相乗的に作用するとした場合のモデル

である。6.9.3 に示したように、環境省で実施した動物実験では TCM に関して経口曝露と吸入曝露による腎臓腫瘍の発生に相乗的な影響が現れたことから、対象物質によっては適用すべきモデルと考えられる。

④の中間モデルは、独立モデルと相加モデルの中間的なものである。曝露経路毎にそれぞれの曝露量が評価値に達していない場合は、毒性の強さは、完全に独立的ではないが、相加するまでには至らないと考えるモデルである。

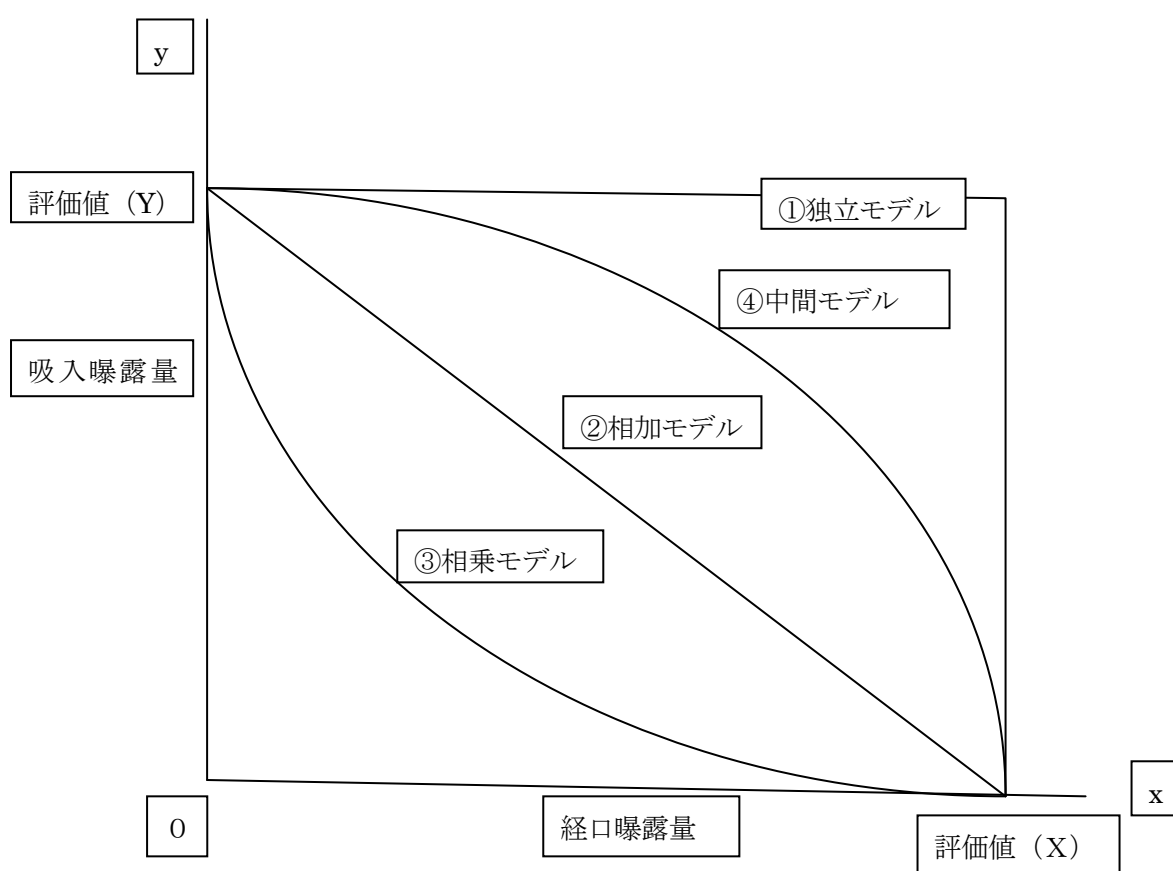


図 6-6 曝露量のモデル（評価等価曲線）

6.10.2 独立モデルによる評価

曝露経路が複数ある場合の曝露量の評価については、6.10.1に示したように、いくつかの方法があると考えられるが、まず、経路毎に独立して曝露量の評価を行った。

6.10.2.1 経口曝露の評価

経口曝露の主要な経路としては、水道水の飲用および食事の摂取が考えられる。

(1)TCM について

TCM については、水道水の飲用による経口曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 6.09 $\mu\text{g}/\text{day}$ であり、東京都の給水栓で 4.4 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。全国の水道事業者が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は 106 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。食事については、陰膳調査の例をみると、平均値では 4.99~26.8 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、本研究においてマーケットバスケット調査の結果各食品の摂取量を足し合わせて行った推計では平均値で 2.56 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、最大値でみると、陰膳調査では 173 $\mu\text{g}/\text{day}$ という例があるが、マーケットバスケット調査では 7.56 $\mu\text{g}/\text{day}$ となった。環境省の陰膳調査では、調査対象世帯毎に 1 日単位でみると、特定の日には 108 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

これらの結果、平均的な経口曝露量は、10~30 $\mu\text{g}/\text{day}$ 程度と考えられるが、水道水中の TCM 濃度が高く、かつ、食事中の濃度も特異的に高い場合では、200 $\mu\text{g}/\text{day}$ を超える場合もあることがわかった。

我が国の水道水質基準を設定する際に用いた TDI は、体重 50 kg の場合 645 $\mu\text{g}/\text{day}$ であり、平均的な経口曝露量では TDI の 2~5 % 程度であり、特異的に多い経口曝露量では TDI の 30% 前後であった。

(2)BDCM について

BDCM については、水道水の飲用による経口曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 5.61 $\mu\text{g}/\text{day}$ であり、東京都の給水栓で 4.6 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。全国の水道事業者が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は 56 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。食事については、陰膳調査の例をみると、平均値では 0.71~0.90 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、最大値では 3.53 $\mu\text{g}/\text{day}$ という例がある。

これらの結果、平均的な経口曝露量は 10 $\mu\text{g}/\text{day}$ に満たない程度と考えられるが、水道水中の BDCM 濃度が高い場合では、50 $\mu\text{g}/\text{day}$ を超える場合もあることがわかった。

我が国の水道水質基準を設定する際に用いた TDI は、体重 50 kg の場合 305 $\mu\text{g}/\text{day}$ であ

り、平均的な経口曝露量では TDI の 3%程度であり、特異的に多い経口曝露量では TDI の 15 %前後であった。

(3) DBCM について

DBCМ については、水道水の飲用による経口曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 3.88 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 4.6 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は 160 $\mu\text{g/day}$ であった。食事については、陰膳調査の例をみると、平均値では 0.15~0.59 $\mu\text{g/day}$ 、最大値では 1.70 $\mu\text{g/day}$ であった。また、宮田ら¹⁵⁾のマーケットバスケット調査からの推計では、0.6 $\mu\text{g/day}$ という結果が示されている。

これらの結果、平均的な経口曝露量は、5 $\mu\text{g/day}$ 程度と考えられるが、高い場合では 160 $\mu\text{g/day}$ 程度となることがわかった。

我が国の水道水質基準を設定する際に用いた TDI は、体重 50 kg の場合 1050 $\mu\text{g/day}$ であり、平均的な経口曝露量では TDI の 1%未満であり、特異的に多い経口曝露量では TDI の 15 %前後であった。

(4) TBM について

TBM については、本研究の実測調査では中央値で 0.73 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 1.8 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は 78 $\mu\text{g/day}$ であった。食事については、陰膳調査の例をみると、平均値では 0.16~0.27 $\mu\text{g/day}$ 、最大値では 0.48 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な経口曝露量は、2 $\mu\text{g/day}$ 程度と考えられるが、高い場合では 80 $\mu\text{g/day}$ 程度となることがわかった。

我が国の水道水質基準を設定する際に用いた TDI は、体重 50 kg の場合 895 $\mu\text{g/day}$ であり、平均的な経口曝露量では TDI の 1%未満であり、特異的に多い経口曝露量では TDI の 10 %前後であった。

6.10.2.2 吸入曝露の評価

吸入曝露の主要な経路としては、水道水を用いた浴室の空気の吸入、台所における調理時の空気の吸入、居間における空気の吸入、屋外における空気の吸入が考えられる。また、消毒剤が添加されているプールで水泳をする場合は、プール水面上の空気の吸入により曝

露し、銭湯でも同様に曝露していることが考えられる。

(1)TCM について

TCM については、水道水を用いた浴室の空気の吸入による曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 4.73 $\mu\text{g}/\text{day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、7.87 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、60 分間の入浴の場合、15.7 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、173 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、60 分間の入浴の場合、346 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

台所における曝露量は、在室 200 分間で、中央値 1.59 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、最大値 20.2 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。居間における曝露量は、在室 16 時間で、中央値 4.86 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、最大値 17.5 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

屋外については、環境省の有害大気汚染物質のモニタリング調査をもとにした曝露量の推計では、濃度が全国平均の場合、屋外滞在時間を 24 時間としても 4.82 $\mu\text{g}/\text{day}$ であるが、濃度が全国最大値の場合、屋外滞在時間を 24 時間とすると 585 $\mu\text{g}/\text{day}$ に達する。

また、プールで水泳した場合は、これまでの調査結果⁴⁵⁾⁴⁶⁾の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、1.63~2.51 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、曝露量は、18.1~20.1 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

銭湯については、調査された中で TCM 濃度の最大値が測定された銭湯では、入浴時間 30 分で 84.4 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、入浴時間 60 分で 169 $\mu\text{g}/\text{day}$ と推計された。

これらの結果、平均的な吸入曝露量は、10~20 $\mu\text{g}/\text{day}$ 程度と考えられる。しかしながら、水道水中の TCM 濃度が高く、大気汚染による屋外濃度が高いところで長時間屋外に滞在し、プールでの水泳を頻繁に行い、銭湯の利用頻度が高い場合という条件が重なりあった場合には、1000 $\mu\text{g}/\text{day}$ に近い曝露量となることもあり得ることがわかった。ただし、大気汚染濃度の最大値は特異的な大きさとなっており、これを除いた場合には、400 $\mu\text{g}/\text{day}$ 程度となる。

我が国の有害大気汚染物質に関する指針値は TCM については 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、1 日の呼吸量を 15 m^3 で換算すると 270 $\mu\text{g}/\text{day}$ となり、平均的な吸入曝露量では指針値の 5%程度であるが、特異的な条件が重なり合った場合には指針値相当値を大きく超過することとなる。

(2) BDCM について

BDCM については、水道水を用いた浴室の空気の吸入による曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 3.51 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、5.42 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、10.8 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、90.5 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、181 $\mu\text{g/day}$ であった。

台所における曝露量は、在室 200 分間で、中央値 0.923 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 10.2 $\mu\text{g/day}$ であった。居間における曝露量は、在室 16 時間で、中央値 2.55 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 12.2 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な吸入曝露量は、10 $\mu\text{g/day}$ 未満と考えられ、水道水中の濃度が高い場合には、100 $\mu\text{g/day}$ を超えることもあると推計された。

(3) DBCM について

DBCM については、水道水を用いた浴室の空気の吸入による曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 3.00 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、4.69 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、9.38 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、100 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、200 $\mu\text{g/day}$ であった。

台所における曝露量は、在室 200 分間で、中央値 0.556 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 3.44 $\mu\text{g/day}$ であった。居間における曝露量は、在室 16 時間で、中央値 1.75 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 7.80 $\mu\text{g/day}$ であった。

また、プールで水泳した場合は、曝露量について、これまでの調査結果の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、0.009~0.079 $\mu\text{g/day}$ 、最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、0.435~0.997 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な吸入曝露量は、10 $\mu\text{g/day}$ 未満と考えられ、水道水中の濃度が高い場合には、200 $\mu\text{g/day}$ 程度となることがわかった。

(4) TBM について

TBM については、水道水を用いた浴室の空気の吸入による曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 0.308 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、0.886 $\mu\text{g/day}$ 、

60 分間の入浴の場合、1.77 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、21.8 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、43.7 $\mu\text{g/day}$ であった。

台所における曝露量は、在室 200 分間で、中央値 0.273 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 1.10 $\mu\text{g/day}$ であった。居間における曝露量は、在室 16 時間で、中央値 0.519 $\mu\text{g/day}$ 、最大値 2.12 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な吸入曝露量は、1 $\mu\text{g/day}$ 程度と考えられ、水道水中の濃度が高い場合には、20~40 $\mu\text{g/day}$ 程度と推計された。

6.10.2.3 経皮曝露の評価

経皮曝露の主要な経路としては、水道水を用いた入浴による水の皮膚への接触がある。また、消毒剤が添加されているプールで水泳をする場合も、水の皮膚との接触があり、考慮すべき経路である。

(1)TCM について

TCM については、水道水を用いた浴室での曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 7.27 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、6.04 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、8.58 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、146 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、207 $\mu\text{g/day}$ であった。

また、プールで水泳した場合は、曝露量について、これまでの調査結果の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、13.0 $\mu\text{g/day}$ であった。また、最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、曝露量は、325 $\mu\text{g/day}$ であった。

銭湯については、調査された中で TCM 濃度の最大値が測定された銭湯では、入浴時間 30 分で 601 $\mu\text{g/day}$ 、入浴時間 60 分で 853 $\mu\text{g/day}$ と推計された。

これらの結果、平均的な経皮曝露量は、10~20 $\mu\text{g/day}$ 程度と考えられる。しかしながら、水道水中の濃度が高く、プールでの水泳を頻繁に行い、銭湯で長湯をするような場合には、600 $\mu\text{g/day}$ 以上の曝露量となることもあり得ることがわかった。

(2)BDCM について

BDCM については、水道水を用いた浴室での曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 5.66 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、5.40 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、7.26 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、65.8 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、88.4 $\mu\text{g/day}$ であった。

また、プールで水泳した場合は、曝露量について、これまでの調査結果の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、0.860 $\mu\text{g/day}$ であった。また、濃度の調査結果の最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、曝露量は、14.9 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な経皮曝露量は、10 $\mu\text{g/day}$ 未満と考えられる。しかしながら、水道水中の濃度が高く、プールでの水泳を頻繁に行うような場合には、100 $\mu\text{g/day}$ 程度になる。

(3)DBCМ について

DBCМ については、水道水を用いた浴室での曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 4.97 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、7.13 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、9.85 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、248 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、343 $\mu\text{g/day}$ であった。

また、プールで水泳した場合は、曝露量について、これまでの調査結果の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、0.283 $\mu\text{g/day}$ であった。また、濃度の調査結果の最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、曝露量は、6.71 $\mu\text{g/day}$ であった。

これらの結果、平均的な経皮曝露量は、10 $\mu\text{g/day}$ 程度と考えられる。しかしながら、水道水中の濃度が高い場合には、300 $\mu\text{g/day}$ 程度に達する。

(4)TBM について

TBM については、水道水を用いた浴室での曝露量は、本研究の実測調査では中央値で 1.33 $\mu\text{g/day}$ であり、東京都の給水栓で 30 分間の入浴の場合、3.59 $\mu\text{g/day}$ 、60 分間の入浴の場合、5.36 $\mu\text{g/day}$ であった。全国の水道事業体が測定した結果の年間平均値の最大値に対

応する曝露量は、30 分間の入浴の場合、155 $\mu\text{g}/\text{day}$ 、60 分間の入浴の場合、232 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

また、プールで水泳した場合は、曝露量について、調査結果の中央値を用いて、年 44.3 回、1 回当たり 74.4 分間水泳を行ったとすると、0.384 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、濃度の調査結果の最大値を用いて、年 104 回、1 回当たり 120 分間水泳を行ったとすると、曝露量は、10.7 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。

これらの結果、平均的な経皮曝露量は、10 $\mu\text{g}/\text{day}$ 未満と考えられる。しかしながら、水道水中の濃度が高い場合には、200 $\mu\text{g}/\text{day}$ 程度に達する。

6.10.3 水道水に由来するトリハロメタンの曝露量（相加モデルによる検討）

6.10.3.1 水道水に由来するトリハロメタンの曝露経路

4.6 で述べたように、WHO の飲料水水質ガイドラインのバックグラウンド文書⁶⁹⁾では、人への曝露経路として、水、飲料水による多経路の曝露、食料・飲用、日用品および水泳・入浴を掲げている。飲料水による多経路の曝露においては、シャワーや入浴時の水道水の気相曝露および経皮曝露が重要な曝露とみなし、PBPK（physiologically based pharmacokinetic）モデルを用いて、その飲用に対する相対的寄与を見積もった Ieq（Ingestion-equivalents）という係数を用いた研究例を引用している⁶⁹⁾。

今回推計した各経路について、水道水に由来するトリハロメタンを整理すると次のようになる。

- (a) 水道水の直接飲用は 100%水道水に由来する。
- (b) 水道水を使用した浴室に係る気相曝露および経皮曝露もほぼ 100%水道水に由来する。
- (c) 食品については、各種調理に水道水が利用されるものの、環境省の調査結果によると、食品由来の TCM が特異的に高い場合があり、これは水道水由来とは考え難い。ただし、調理に水道水は多用されるため、ベースラインとしては水道水の影響はあると考えられる。
- (d) 浴室以外の台所、居間等の屋内のトリハロメタンの曝露は水道水由来も考え得るが、浴室と比べると相関関係は小さくなり、屋外の影響があると考えられる。
- (e) 屋外のトリハロメタンの曝露については、我が国においては、水道水とほとんど関係がないと言える。
- (f) プールにおける水泳や銭湯については、ベースは水道水のことが多いと考えられるものの、衛生上の措置として次亜塩素酸ナトリウム等を添加しており、水道水由来とは言え

ない。

以上のことから、水道水に由来するトリハロメタンは、(a)、(b)、(c) (一部) および(d)と考えられる。

6.10.3.2 水道水に由来する空気中の濃度および気相曝露量

これまでの検討では、浴室、台所および居間の空気中のトリハロメタン濃度については、すべて測定された値そのものを用いてきた。しかしながら、水道水に由来する空気中のトリハロメタンの量を推計する際には、トリハロメタン濃度のバックグラウンドとなる屋外の空気中の濃度を差し引く必要がある。特に、濃度が低い台所や居間におけるトリハロメタンの曝露量を考える場合には、屋外濃度が大きな影響を及ぼす。このため、本研究における実測調査で得られたデータについて、浴室、台所および居間の空気中トリハロメタン濃度から屋外空気中のトリハロメタン濃度を差し引き、集計したのが表 6-29 である。この濃度をもとに、浴室、台所および居間におけるトリハロメタンの気相曝露量を求めると表 6-30 のとおりとなる。

表 6-29 屋外空気中濃度を差し引いた浴室、台所および居間のトリハロメタン濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| | | TCM | BDCM | DBCM | TBM | TTHM |
|----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 浴室 | 最大値 | 177 | 104 | 44.3 | 7.97 | 330 |
| | 平均値 | 33.8 | 25.5 | 13.9 | 2.52 | 73.1 |
| | 中央値 | 21.8 | 19.1 | 11.6 | 1.70 | 56.3 |
| | 最小値 | 0.888 | 0.034 | 0.034 | 0.068 | 1.02 |
| 台所 | 最大値 | 9.47 | 4.80 | 1.62 | 0.498 | 16.0 |
| | 平均値 | 1.23 | 0.851 | 0.443 | 0.136 | 2.66 |
| | 中央値 | 0.570 | 0.429 | 0.253 | 0.103 | 1.41 |
| | 最小値 | < 0 | 0.000 | 0.021 | < 0 | 0.132 |
| 居間 | 最大値 | 1.48 | 1.21 | 0.736 | 0.184 | 3.24 |
| | 平均値 | 0.462 | 0.376 | 0.219 | 0.039 | 1.09 |
| | 中央値 | 0.305 | 0.241 | 0.145 | 0.024 | 0.662 |
| | 最小値 | < 0 | 0.000 | 0.014 | < 0 | 0.069 |

注) < 0 は、屋内より屋外の方が、濃度が高いことを示す。

表 6-30 屋外空気の寄与を除いた浴室、台所および居間のトリハロメタン気相

曝露量 (μg/day)

| | | TCM | BDCM | DBCM | TBM | TTHM |
|----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 浴室 | 最大値 | 29.9 | 19.0 | 11.8 | 2.91 | 57.8 |
| | 平均値 | 8.10 | 5.68 | 3.27 | 0.597 | 17.4 |
| | 中央値 | 4.66 | 3.50 | 3.00 | 0.297 | 11.8 |
| | 最小値 | 0.115 | 0.012 | 0.012 | 0.024 | 0.373 |
| 台所 | 最大値 | 3.26 | 2.30 | 2.34 | 0.702 | 7.11 |
| | 平均値 | 0.581 | 0.466 | 0.255 | 0.063 | 1.37 |
| | 中央値 | 0.214 | 0.176 | 0.111 | 0.035 | 0.583 |
| | 最小値 | < 0 | 0.000 | 0.000 | < 0 | 0.000 |
| 居間 | 最大値 | 14.8 | 12.1 | 7.36 | 1.84 | 32.4 |
| | 平均値 | 4.62 | 3.86 | 2.19 | 0.393 | 10.9 |
| | 中央値 | 3.05 | 2.44 | 1.45 | 0.239 | 6.62 |
| | 最小値 | < 0 | 0.035 | 0.139 | < 0 | 0.694 |

注) < 0 は、屋内より屋外の方が、曝露量が大きいことを示す。

6.10.3.3 水道水由来の各経路の曝露量

水道水が大きく関与しているトリハロメタンの曝露を経路別に再整理すると次のとおりとなる。

(経口曝露)

- ①水道水の直接的な飲用
- ②水道水を使用して調理した食事の摂取

(吸入曝露)

- ③水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露
- ④台所における調理時の呼吸による吸入曝露
- ⑤居間における呼吸による吸入曝露

(経皮曝露)

- ⑥水道水を使用した入浴時の経皮曝露

TCM について、これらの曝露量をそれぞれまとめたのが表 6-31 から表 6-36 である。曝露経路間の割合をみるのが主眼点となるため、可能な限り、本研究において実施した実測調査をもとにまとめた。なお、6.10.3.2 で屋外空気の寄与を除外した曝露量の数値が負の値を示した場合は、水道水に由来する曝露量は 0 として扱った。

表 6-31 では、上記の①、③、④、⑤、⑥は本研究における実測調査結果の中央値をもとに推計した結果を示した。また、②については、環境省の陰膳調査の幾何平均値に相当する曝露量は水道水に由来するものと仮定して引用した。この結果、水道水に由来する TCM の曝露量の合計は、27.8 $\mu\text{g/day}$ となり、水道水の直接的な飲用による曝露量の割合は 21.9 %となった（図 6-7）。また、水道水の直接的な飲用による曝露量を 1 として、他の経路の曝露量の比率を計算すると、その合計は 4.56 となった。この比率は、算定手法は異なるものの、WHO 飲料水水質ガイドラインのバックグラウンド文書⁶⁹⁾で引用されている I_{eq} に対応する数値であるが、WHO の文書では I_{eq} として 4.61 という数値を提示しており、近い値となった。なお、この場合は、6.10.1 の相加モデルを適用しているものの、式 (6.12) の補正係数 α を 1 と置いていることになる。

また、水道水の水質管理上、水質基準を遵守すれば、経口曝露だけではなく、吸入曝露も考慮していることになるようにするため、経口曝露の TDI 645 $\mu\text{g/day}$ と吸入曝露の指針値相当値 270 $\mu\text{g/day}$ の比率を補正係数 α (2.39) として、吸入曝露量に乗じて修正曝露量を試算した結果を表 6-32 に示した。その結果、修正曝露量の合計は 38.8 $\mu\text{g/day}$ 、水道水の直接的な飲用による曝露量の割合は 15.7 %となり（図 6-8）、直接飲用による曝露量を 1 とした場合の比率は 6.37 となった。

表 6-33 では、上記の①、③、④、⑤、⑥は本研究における実測調査結果の最大値をもとに推計した結果を示した。また、②については、環境省の陰膳調査の幾何平均値に相当する曝露量について、水道水の濃度の最大値と中央値の比率を乗じて、水道水に由来するものと仮定した。この結果、水道水に由来する TCM の曝露量の合計は、97.3 $\mu\text{g/day}$ となり、水道水の直接的な飲用による曝露量の割合は 14.9 %となった。また、直接飲用曝露量に対する比率は 6.71 となった。補正係数 α (2.39) を適用して修正曝露量を計算した結果を表 6-34 に示した。修正曝露量の合計は 163.9 $\mu\text{g/day}$ となり、直接飲用曝露量に対する比率は 11.3 となった。

さらに、表 6-35 では、最小値をもとに推計した結果を示した。算出方法は最大値の場合と同様である。この結果、水道水に由来する TCM の曝露量の合計は、0.88 $\mu\text{g/day}$ となり、

水道水の直接的な飲用による曝露量の割合は 29.7 %となった。また、直接飲用曝露量に対する比率は 3.37 となった。また、補正係数 α (2.39) を適用した結果は表 6-36 のとおりである。修正曝露量の合計は 1.03 $\mu\text{g/day}$ となり、直接飲用曝露量に対する比率は 3.98 となった。

以上のように、水道水に由来する TCM の曝露量の内訳について、可能な限り、本研究の実測調査結果をもとに推計したところ、各経路の曝露量の水準（最大値、中央値、最小値）の違いによって、TCM の曝露量は 100 倍以上の差があったが、直接飲用曝露量に対する比率については、補正係数 α を 1 とした場合、3.37 から 6.71 の範囲に収まっていた。

表 6-31 水道水に由来する TCM の曝露量（中央値）

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g/day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 6.09 | 21.9 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 6.50 | 23.4 | 1.07 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 4.66 | 16.8 | 0.77 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 0.214 | 0.8 | 0.04 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 3.05 | 11.0 | 0.50 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 7.27 | 26.2 | 1.19 |
| 合計 | | 27.8 | 100 | 4.56 |

表 6-32 水道水に由来する TCM の曝露量（中央値、補正係数 α (2.39) を適用)

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g/day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 6.09 | 15.7 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 6.50 | 16.8 | 1.07 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 11.1 | 28.7 | 1.83 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 0.511 | 1.3 | 0.08 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 7.29 | 18.8 | 1.20 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 7.27 | 18.7 | 1.19 |
| 合計 | | 38.8 | 100 | 6.37 |

表 6-33 水道水に由来する TCM の曝露量（最大値）

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g/day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 14.5 | 14.9 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 15.5 | 15.9 | 1.07 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 29.9 | 30.7 | 2.06 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 3.26 | 3.4 | 0.22 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 14.8 | 15.2 | 1.02 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 19.3 | 19.8 | 1.33 |
| 合計 | | 97.3 | 100 | 6.71 |

表 6-34 水道水に由来する TCM の曝露量（最大値、補正係数 α (2.39) を適用)

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g/day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 14.5 | 8.7 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 15.5 | 10.8 | 1.07 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 71.4 | 43.0 | 4.93 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 7.79 | 4.7 | 0.54 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 35.4 | 21.3 | 2.44 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 19.3 | 11.6 | 1.33 |
| 合計 | | 163.9 | 100 | 11.3 |

表 6-35 水道水に由来する TCM の曝露量（最小値）

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g/day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 0.26 | 29.7 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 0.28 | 32.0 | 1.08 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 0.12 | 13.1 | 0.44 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 0.00 | 0.0 | 0 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 0.00 | 0.0 | 0 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 0.22 | 25.1 | 0.85 |
| 合計 | | 0.88 | 100 | 3.37 |

表 6-36 水道水に由来する TCM の曝露量（最小値、補正係数 α (2.39) を適用)

| 曝露経路 | | 曝 露 量 ($\mu\text{g}/\text{day}$) | 割 合 (%) | 直接飲用 曝露量に 対する比 率 |
|------|-----------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 0.26 | 25.1 | 1 |
| | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 0.28 | 27.1 | 1.08 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸による吸入曝露 | 0.27 | 26.6 | 1.06 |
| | 台所における調理時の呼吸による吸入曝露 | 0.00 | 0.0 | 0 |
| | 居間における呼吸による吸入曝露 | 0.00 | 0.0 | 0 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の経皮曝露 | 0.22 | 21.3 | 0.85 |
| 合計 | | 1.03 | 100 | 3.98 |

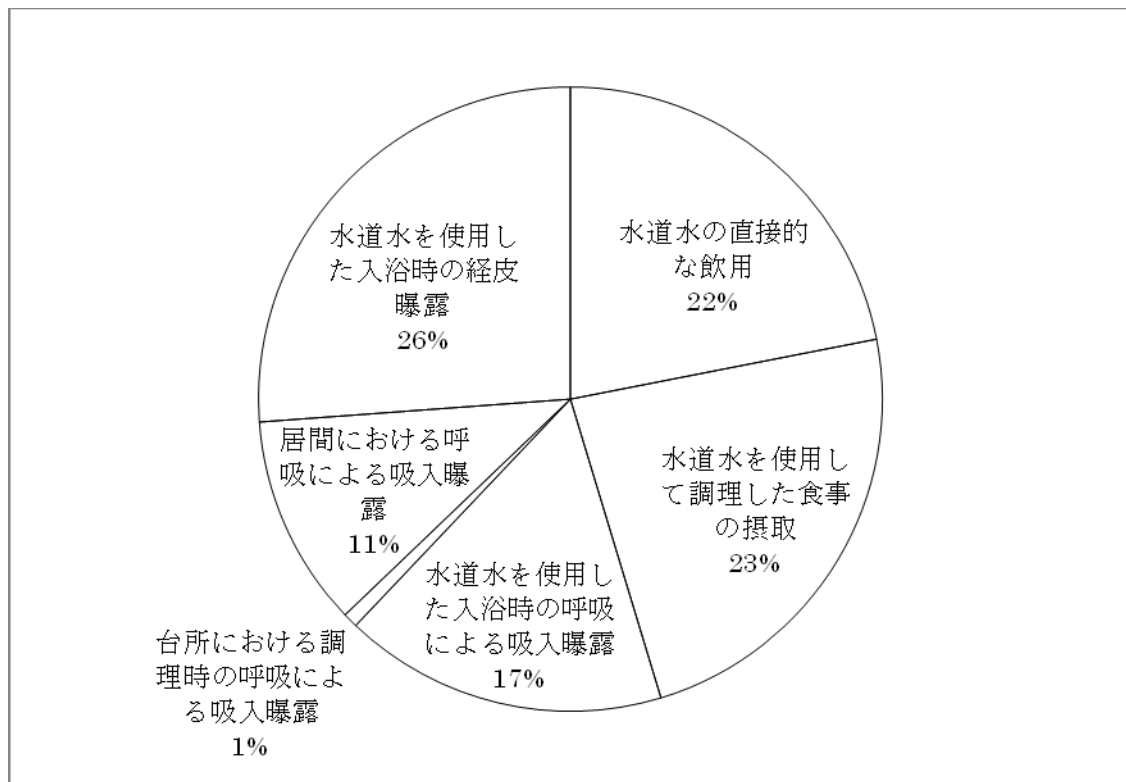


図 6-7 水道水に由来する TCM の曝露量の内訳（中央値）

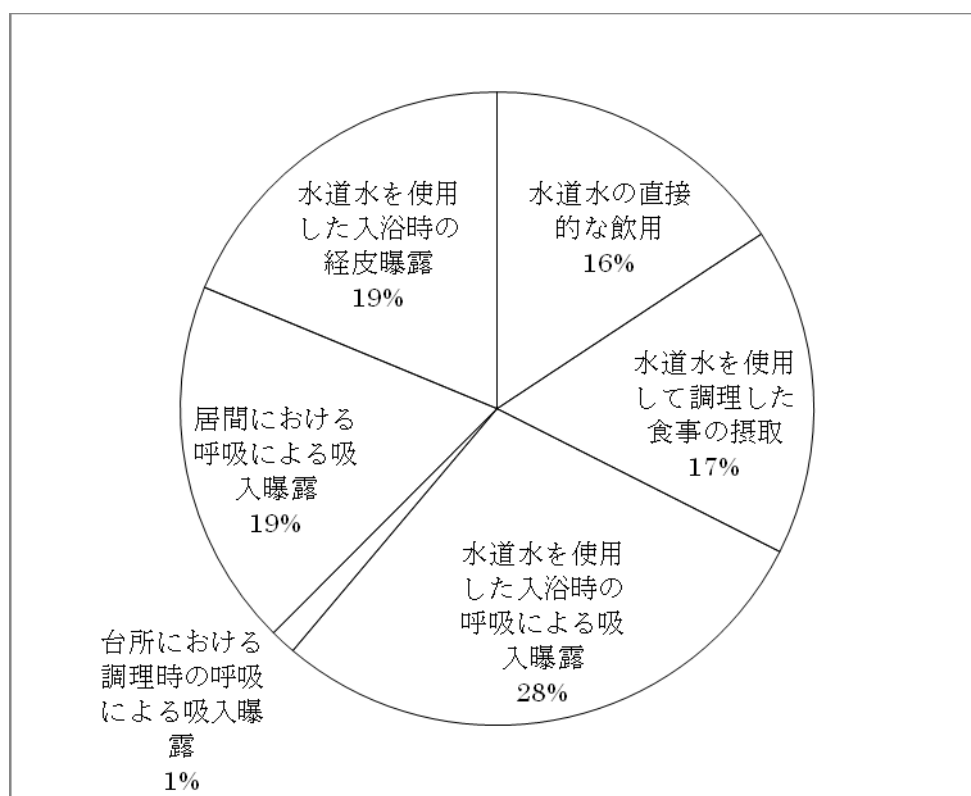


図 6-8 水道水に由来する TCM の曝露量の内訳（中央値、補正係数 α : 2.39 を適用）

BDCM、DBCM および TBM についても同様の計算を行った。

なお、②の水道水を使用して調理した食事の摂取による平均的な曝露量の計算において、各経路の曝露量の水準の中央値の欄は、我が国の陰膳方式の実測調査で得られた幾何平均値の最小値を用いた。最大値および最小値の欄は、TCM と同様に水中濃度の比率を乗じた。

表 3-37 には、TCM、BDCM、DBCM および TBM について、水道水に由来するトリハロメタンの曝露量の合計、水道水の直接飲用の曝露量とその全体における割合および直接飲用曝露量に対する比率を示した。なお、TCM 以外は、相加モデルの補正係数 α は全て 1 とした。

また、図 6-9 には、TCM も含め、トリハロメタンの水道水に由来する曝露量の内訳の割合を示した。

表 6-37 水道水に由来するトリハロメタンの曝露量

| 物質 | 各経路の 曝露量の 水準 | 曝露量合計 ($\mu\text{g/day}$) | 水道水の直接飲用の 曝露量 ($\mu\text{g/day}$) | 割合 (%) | 直接飲用曝露 量に対する比 率 |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|--|-----------|-----------------------|
| TCM | 最大値 | 99.7 | 14.5 | 14.5 | 6.87 |
| | 中央値 | 28.8 | 6.09 | 21.1 | 4.73 |
| | 最小値 | 0.915 | 0.26 | 28.4 | 3.52 |
| TCM（補正係数 $\alpha:2.39$ 適用） | 最大値 | 166 | 14.5 | 8.7 | 11.5 |
| | 中央値 | 39.8 | 6.09 | 15.3 | 6.54 |
| | 最小値 | 1.08 | 0.26 | 24.2 | 4.14 |
| BDCM | 最大値 | 66.5 | 15.8 | 23.8 | 4.21 |
| | 中央値 | 18.1 | 5.61 | 31.0 | 3.23 |
| | 最小値 | 0.77 | 0.30 | 38.9 | 2.57 |
| DBCM | 最大値 | 45.8 | 8.34 | 18.2 | 5.49 |
| | 中央値 | 13.6 | 3.88 | 28.6 | 3.50 |
| | 最小値 | 2.10 | 0.67 | 32.0 | 3.13 |
| TBM | 最大値 | 35.0 | 7.65 | 21.9 | 4.57 |
| | 中央値 | 2.79 | 0.73 | 26.2 | 3.82 |
| | 最小値 | 1.20 | 0.50 | 41.7 | 2.40 |

BDCM の直接飲用曝露量に対する比率は、2.57～4.21（中央値の場合 3.23）、DBCM の直接飲用曝露量に対する比率は 3.13～5.49（中央値の場合 3.50）、TBM の直接飲料曝露量に対する比率は 2.40～4.57（中央値の場合 3.82）であり、TCM の直接飲用量に対する比率の 3.52～6.87（中央値の場合 4.73）と比較して、少し低い傾向がみられた。その理由としては、TCM の場合、水道水を使用して調理した食事の摂取の割合が高いことがあげられる。しかしながら、BDCM、DBCM および TBM については、TCM における環境省の調査データのような十分なデータが存在しないことから、比較する際は留意する必要がある。

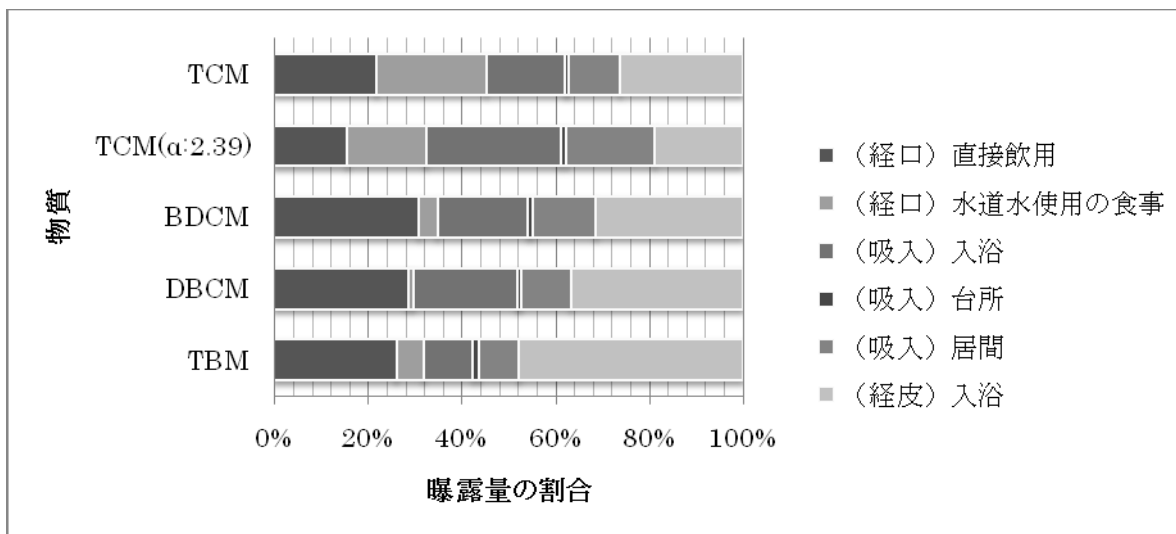


図 6-9 水道水に由来する曝露量の内訳の割合（中央値を用いた場合）

6.10.4 飲用および水道水の寄与率の検討

6.10.4.1 考え方

現在の我が国のトリハロメタンの水道水質基準は、消毒副生成物という理由により TDI の寄与率 20% として設定されている。しかしながら、本来は、寄与率に関する詳細なデータにより設定されるべきものである。このため、今回収集・整理したデータにもとづき、トリハロメタンの各物質について、その寄与率の検討を行った。

寄与率の検討に当たって必要となるデータは、水道水に由来するもの以外のものを含め曝露経路として想定される各経路からの曝露に関するデータである。トリハロメタンの各物質について、得られたデータにより寄与率の検討を行った。

各経路の曝露量のデータについては、相当のバラツキがみられるが、水道水の水質基準の設定に当たり必要とされるデータは可能な限り平均的なものが求められていると考えられる。各経路の曝露量の算定に当たって、濃度、摂取量等の種々のデータが必要とされ、それぞれが相当のバラツキを有し、それらの積により結果を求める場合に不偏性が求められるからである。特異的なデータが発生した場合は、個々に理由があり、個別的に対応を行うことが適切と考えられる。

6.10.4.2 TCM について

(1) 検討の方針

水道水中の濃度のデータについては、水道法にもとづき、各水道事業体において水質検

査が定期的に行われており、豊富なデータがある。また、入浴時における気相曝露に関するデータについては、本研究により初めて我が国における実態（30 例）を明らかにすることができた。食事により曝露に関しては、環境省により 11 年間にわたる全国調査が行われていた。大気中濃度についても、環境省や地方公共団体により平成 9 年度以来、全国のモニタリング調査が実施されており、豊富なデータがある。プールについては単発的ではあるが比較的大規模な調査が行われた例がある。公衆浴場については少数ではあるが調査事例がある。

各経路の曝露量の推計を行ったところ、水道水由来とは言えないプールでの水泳と循環式浴槽施設の銭湯において TCM の曝露量が相対的に大きいことが明らかとなった。このため、プール水泳と銭湯入浴について生活様式を分類して寄与率を考察した。

総務省の平成 15 年住宅・土地統計調査⁷⁰⁾によると、浴室のある住宅は、46,862,900 戸中 44,824,700 戸と 95.7%を占め、また、SSF 笹川スポーツ財団が平成 18 年に実施したスポーツライフに関する調査⁴⁸⁾では、水泳の実施率は 7.5 %（男性 7.4 %、女性 7.6 %）であったため、国民のほとんどは家庭で入浴をし、習慣的には水泳を実施していない。また、プールや銭湯のトリハロメタンは追加的に投入された塩素剤に起因するものが大部分と考えられる。このため、水道水の水質基準設定に当たっての水道水の寄与率を検討する際は、プール水泳と銭湯入浴によるものを除外することを基本として考え、銭湯での入浴やプールでの水泳については、別途、その影響の大きさを十分配慮するようにすることが現実的な対応として適切と考えられた。

(2) 相加モデルの補正係数 α が 1 の場合

トリハロメタンは種々の経路により曝露するが、データが比較的存在する TCM について生活様式を想定した各経路別の曝露量を表 6-38 に整理した。各経路の曝露量の数値は、基本的には表 6-26 の中央値を用いた。水道水以外の食事については、マーケットバスケット方式により食材に含まれる TCM の量を測定した結果を積み上げたものを用いた。

家庭において入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、TCM の全体の曝露量は 35.2 $\mu\text{g}/\text{day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 27.8 $\mu\text{g}/\text{day}$ と 79.0 %（水道水の直接飲用は 17.3 %）を占めた（図 6-10）。なお、直接飲用以外で水道水に由来するものでは、水道水を使用して調理した食事の摂取が約 18 %、入浴時の呼吸が約 13 %、台所の調理時の呼吸が約 1 %、居間における呼吸が約 9 %、入浴時の接触（経皮）が約 21 %であり、水道水に由来する気相曝露は約 23 %であった。また、水道水に由来しないものでは、食事

が約 7 %、大気汚染等（気相曝露）が約 14 %であった。

家庭において入浴を行いプールで水泳をする場合は、TCM の全体の曝露量は 50.7 $\mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 27.8 $\mu\text{g/day}$ で 54.8 %（水道水の直接飲用は 12.0 %）であった（図 6-11）。

銭湯で入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、TCM の全体の曝露量は 122.0 $\mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 15.9 $\mu\text{g/day}$ と 13.0 %（水道水の直接飲用は 5.0%）であった。

銭湯において入浴を行いプールで水泳をする場合は、TCM の全体の曝露量は 137.5 $\mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 15.9 $\mu\text{g/day}$ で 11.5 %（水道水の直接飲用は 4.4%）であった。

表 6-38 曝露経路別の TCM の曝露量（吸入量の補正係数 $\alpha : 1$ ）（ $\mu\text{g/day}$ ）

| | 入浴形態 | 家庭 | 家庭 | 銭湯 | 銭湯 |
|-----------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | プールでの水泳 | しない | する | しない | する |
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 6.09 (17.3 %) | 6.09 (12.0 %) | 6.09 (5.0 %) | 6.09 (4.4 %) |
| 経口 | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.50 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸 | 4.66 | 4.66 | — | — |
| 吸入 | 台所における調理時の呼吸 | 0.214 | 0.214 | 0.214 | 0.214 |
| 吸入 | 居間における呼吸 | 3.05 | 3.05 | 3.05 | 3.05 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の水との接触 | 7.27 | 7.27 | — | — |
| 小 計：水道水に由来する曝露量 | | 27.8 (79.0 %) | 27.8 (54.8 %) | 15.9 (13.0 %) | 15.9 (11.5 %) |
| 経口 | 水道水以外の食事 | 2.56 | 2.56 | 2.56 | 2.56 |
| 吸入 | 大気汚染等による屋内外空気の吸入 | 4.82 | 4.82 | 4.82 | 4.82 |
| 吸入 | プール水泳における呼吸 | — | 2.51 | — | 2.51 |
| 経皮 | プール水泳における水との接触 | — | 13.0 | — | 13.0 |
| 吸入 | 銭湯での入浴時の呼吸 | — | — | 16.6 | 16.6 |
| 経皮 | 銭湯での水との接触 | — | — | 82.2 | 82.2 |
| 合 計 | | 35.2 | 50.7 | 122.0 | 137.5 |

注) () 内は、曝露量の合計に占める割合。

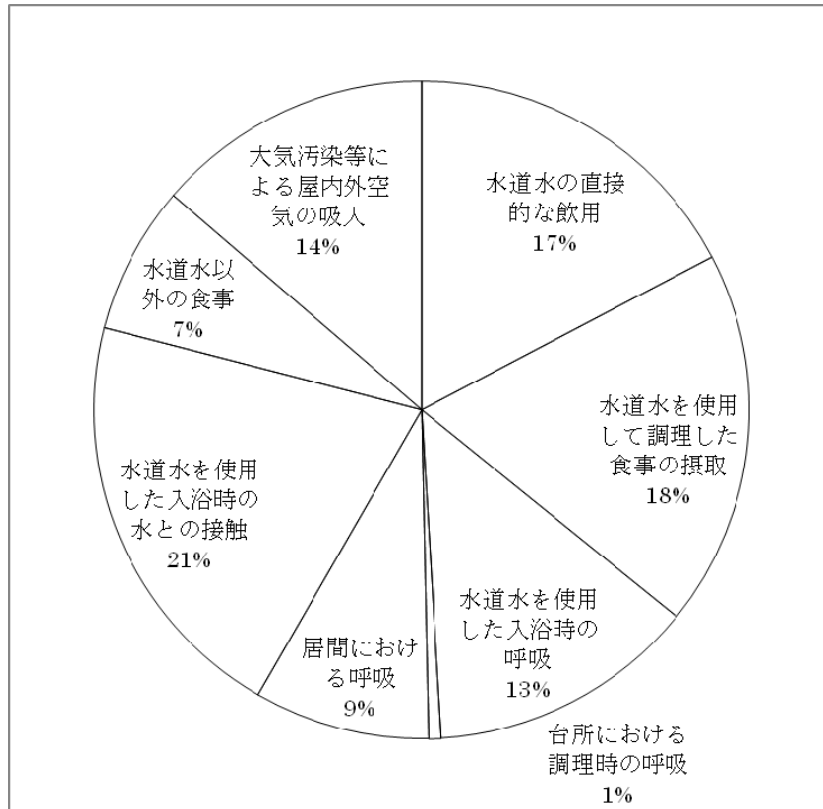


図 6-10 TCM 曝露量の経路別割合（家庭入浴、水泳実施せず）

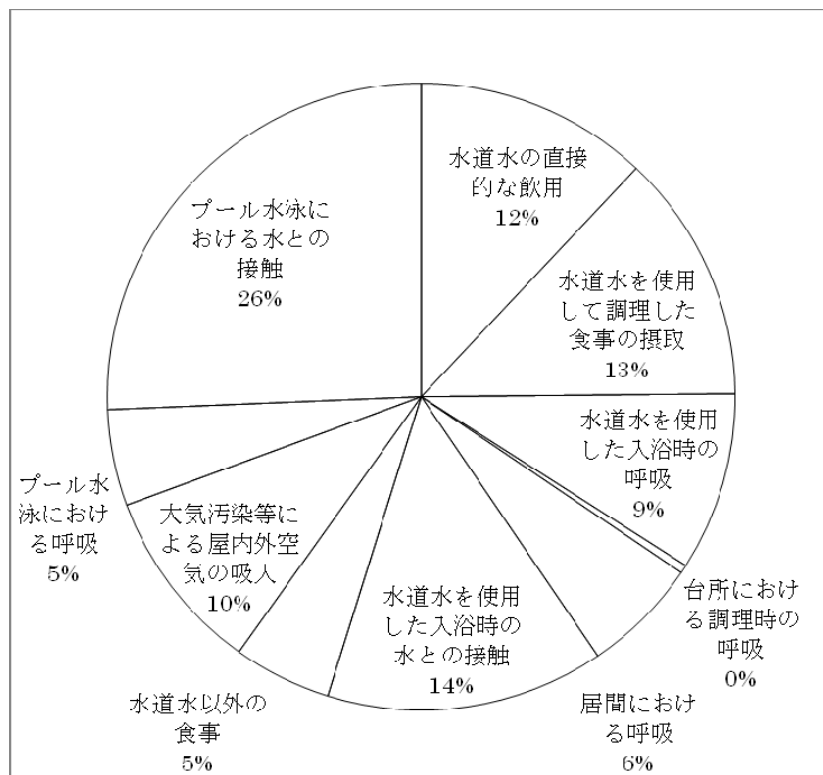


図 6-11 TCM 曝露量の経路別割合（家庭入浴、水泳実施）

(3) 相加モデルの補正係数 α が 2.39 の場合

(2)と同様に、TCM について各経路別の曝露量を表 6-39 に整理した。各経路の曝露量の数値は、基本的には推計を行った際の中央値を用いた。吸入曝露量については、相加モデルの補正係数 ($\alpha : 2.39$) を乗じて換算した。

家庭において入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、TCM の全体の曝露量は 52.9 $\mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 38.8 $\mu\text{g/day}$ と 73.4 % (水道水の直接飲用は 11.5 %) であった (図 6-12)。家庭において入浴を行いプールで水泳をする場合は、TCM の全体の曝露量は 71.9 $\mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは 38.8 $\mu\text{g/day}$ で 54.0 % (水道水の直接飲用は 8.47 %) であった (図 6-13)。

表 6-39 曝露経路別の TCM の曝露量 (吸入量の補正係数 : 2.39) ($\mu\text{g/day}$ 換算量)

| | 入浴形態 | 家庭 | 家庭 | 銭湯 | 銭湯 |
|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | プールでの水泳 | しない | する | しない | する |
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 6.09 (11.5%) | 6.09 (8.47%) | 6.09 (3.9%) | 6.09 (3.5%) |
| 経口 | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.50 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸 | 11.1 | 11.1 | — | — |
| 吸入 | 台所における調理時の呼吸 | 0.511 | 0.511 | 0.511 | 0.511 |
| 吸入 | 居間における呼吸 | 7.29 | 7.29 | 7.29 | 7.29 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の水との接触 | 7.27 | 7.27 | — | — |
| 小 計 : 水道水に由来する曝露量 | | 38.8 (73.4%) | 38.8 (54.0%) | 20.4 (13.0%) | 20.4 (11.6%) |
| 経口 | 水道水以外の食事 | 2.56 | 2.56 | 2.56 | 2.56 |
| 吸入 | 大気汚染等による屋内外空気での吸入 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 |
| 吸入 | プール水泳における呼吸 | — | 6.00 | — | 6.00 |
| 経皮 | プール水泳における水との接触 | — | 13.0 | — | 13.0 |
| 吸入 | 銭湯での入浴時の呼吸 | — | — | 39.7 | 39.7 |
| 経皮 | 銭湯での水との接触 | — | — | 82.2 | 82.2 |
| 合 計 | | 52.9 | 71.9 | 156.3 | 175.3 |

注) () 内は、曝露量の合計に占める割合。

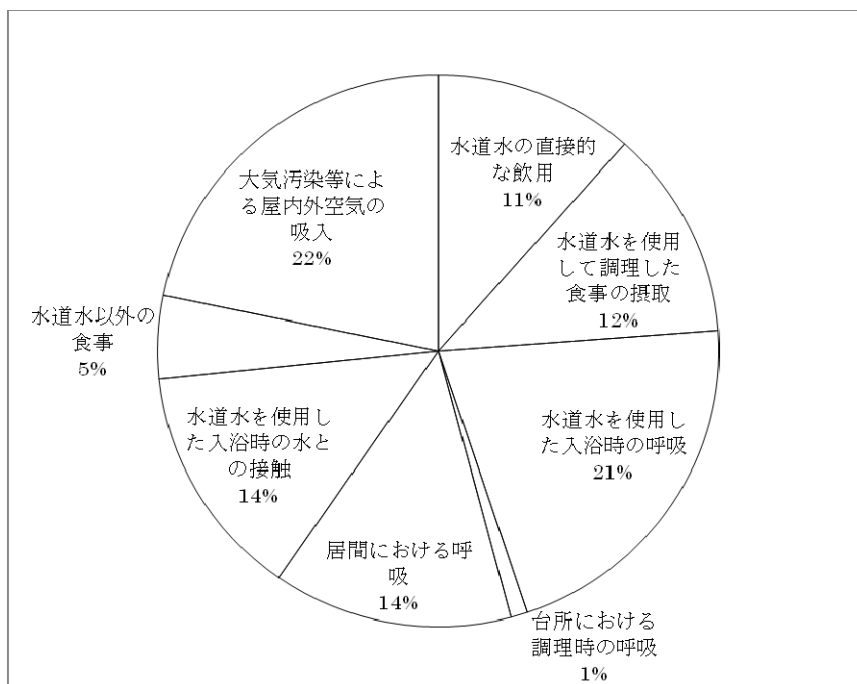


図 6-12 TCM 曝露量 ($\alpha:2.39$) の経路別割合 (家庭入浴、水泳実施せず)

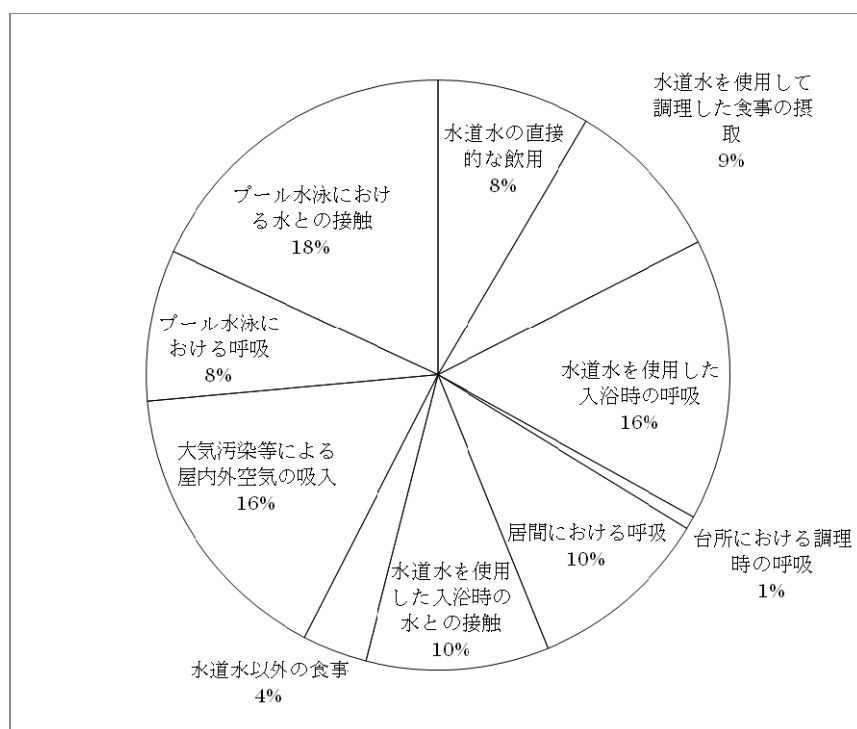


図 6-13 TCM 曝露量 ($\alpha:2.39$) の経路別割合 (家庭入浴、水泳実施)

銭湯で入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、TCM の全体の曝露量は $156.3 \mu\text{g/day}$ であり、そのうち水道水に由来するものは $20.4 \mu\text{g/day}$ と 13.0% (水道水の直接飲用は

3.9%)であった。銭湯において入浴を行いプールで水泳をする場合は、TCMの全体の曝露量は175.3 µg/dayであり、そのうち水道水に由来するものは20.4 µg/dayで11.6 %（水道水の直接飲用は3.5%）であった。

6.10.4.3 BDCM、DBCMおよびTBMについて

TCM以外のトリハロメタンについては、データ量が少ないが、可能な範囲で水道水の寄与率を推計し、結果を表6-40に示した。水道水に由来する曝露量については表3-37に示したが、BDCMについて31.0 %が29.3 %に、DBCMについて28.6 %が27.4 %に、TBMについて26.2 %が20.3 %に変化した。水道水由来以外の曝露量がほとんどないか、あるいはデータがないため、水道水の直接的な飲用に関する寄与度については変化が小さかった。

表6-40 BDCM、DBCMおよびTBMの曝露量 (µg/day)

| 曝露経路 | | BDCM | DBCM | TBM |
|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 経口 | 水道水の直接的な飲用 | 5.61 (29.3%) | 3.88 (27.4%) | 0.73 (20.3%) |
| 経口 | 水道水を使用して調理した食事の摂取 | 0.71 | 0.15 | 0.16 |
| 吸入 | 水道水を使用した入浴時の呼吸 | 3.50 | 3.00 | 0.30 |
| 吸入 | 台所における調理時の呼吸 | 0.18 | 0.11 | 0.04 |
| 吸入 | 居間における呼吸 | 2.44 | 1.45 | 0.24 |
| 経皮 | 水道水を使用した入浴時の水との接触 | 5.66 | 4.97 | 1.33 |
| 小 計：水道水に由来する曝露量 | | 18.1 (94.4%) | 13.6 (96.0%) | 2.79 (77.7%) |
| 経口 | 水道水以外の食事 | － | － | － |
| 吸入 | 大気汚染等による屋内外空気の吸入 | 0.21 | 0.21 | 0.42 |
| 吸入 | プール水泳における呼吸 | － | 0.08 | － |
| 経皮 | プール水泳における水との接触 | 0.86 | 0.28 | 0.38 |
| 吸入 | 銭湯での入浴時の呼吸 | － | － | － |
| 経皮 | 銭湯での水との接触 | － | － | － |
| 合 計 | | 19.2 | 14.2 | 3.59 |

注) － はデータが不足していることを示す。

6.10.4.4 考察

TCM の場合、家庭で入浴を行い習慣的にはプールでの水泳を行わない生活習慣を基本とすると、平均的には、飲用の寄与率は約 17 %、水道水の寄与率は約 79 %となった。本研究の結果からは、飲用水の 1 日当たりの摂取量を 2 L として水質基準の設定を行う場合には、飲用の寄与率を 17 %として基準を設定すべきと考えられる。これにより、飲用以外のもも含めた水道水の寄与率が約 79 %、水道水を含まない食事と大気汚染等の寄与が約 21 %となり、平均的には TCM の曝露量を TDI の範囲内とすることができる。

ただし、銭湯で入浴を行い習慣的にプールでの水泳を行うことを条件として追加すると、飲用の寄与率は約 4 %、水道水の寄与率は約 11 %となり、これをもとに水質基準を設定すると、水道はたいへん難しい対応を迫られることになる。しかしながら、銭湯やプールでの TCM の曝露の実態のデータが限られていること、銭湯やプールには塩素剤が追加的に投入されるものであり、それが原因となった TCM の曝露量が TDI のほとんどを占めてしまう場合に、水道での水質管理よりも、銭湯やプールでの水質管理がより重要となることから、今後、これらの施設での曝露量の抑制策を検討することが必要と考えられる。

BDCM、DBCМ および TBM は、飲用の寄与率がそれぞれ、約 29 %、約 27 %、約 20 %であり、水道水の寄与率がそれぞれ、約 94 %、約 96 %、約 78 %であった。これらの物質については、大気汚染や銭湯等、水道水以外のデータが不足している面もあるが、現在の水道水の水質基準設定の際に用いられている 20f %という飲用寄与率をほぼ支持する結果となった。

6.10.5 曝露量が特異的に高い場合の対応に関する検討

6.10.4 では、各経路のトリハロメタンの曝露量について、平均的な値を中心に引き上げ検討した。しかしながら、表 6-26 に示したように、水道水、食事、大気汚染、水泳、公衆浴場においても特異的に高いトリハロメタン濃度が観察される場合がある。これらの対応方策について検討した。

(1) 水道水

全国における平成 17 年度の水道水の TCM 濃度の年間平均値の最大値は 53 $\mu\text{g/L}$ であり、それに対応する曝露量は 106 $\mu\text{g/day}$ となる。本研究の実測調査の中央値 6.09 $\mu\text{g/day}$ の約 17 倍、最大値 14.5 $\mu\text{g/day}$ の約 7 倍に相当する。このような場合は、水道水の直接飲用だけで、体重 50kg の人の TDI 645 $\mu\text{g/day}$ の約 16 %に達している。

本研究により、気相曝露を含めた水道水由来の TCM の曝露量は、直接飲用の 3.37～6.71 倍（式（6.12）の補正係数 $\alpha:1$ の場合）に達すると推計された。水道水の濃度増加に比例して直接飲用以外の水道水由来の曝露量が増加すれば、TDI の 55～110 % に達する。

全国における平成 17 年度の水道水の BDCM、DBCM および TBM の曝露量の年間平均値の最大値はそれぞれ、56 $\mu\text{g/day}$ 、160 $\mu\text{g/day}$ 、78 $\mu\text{g/day}$ であり、TDI の約 18 %、約 15 %、約 9 % となっている。本研究による推計した直接飲用曝露量に対する比率はそれぞれ、2.57～4.21、3.13～5.49、2.40～4.57 であり、水道水の濃度増加に比例して直接飲用以外の水道水由来の曝露量が増加すればそれぞれ、TDI の 47～77 %、48～84 %、21～40 % に達する。

水道水の水質管理に当たっては、水道水の直接飲用のみではなく、それに直接飲用曝露量に対する比率を乗じた影響があることを考慮し、TCM 等の低減を図ることが必要である。

(2) 食事

食事では、環境省が平成 3 年度から平成 13 年度にかけて実施した飲料水を含む陰膳調査では、各世帯各調査日単位でみると、濃度の最大値は 52 $\mu\text{g/kg}$ であり、曝露量も 108 $\mu\text{g/day}$ と推計された。これが毎日連続する場合には TDI 645 $\mu\text{g/day}$ の約 17 % に達していることになる。

同じ給水区域の他の世帯ではそれほど高い濃度の TCM が検出されていないことから、高い濃度の原因は水道水とは考えられず、食材、調理方法等が原因として考えられる。食事による曝露量については、図 6-2 に示すように高い濃度を示す場合が散見され、これらについては原因と対策に関して個別的対応が求められる。

各種食材について、衛生面の配慮から食品加工工程において塩素剤が使用されているが、これが原因となって食材中のトリハロメタン濃度が増加している報告例がみられることから、食品製造においても、トリハロメタンの発生について徹底した管理が必要とされている。

(3) 大気汚染

大気汚染については、平成 9 年度から平成 17 年度における最大濃度は 39 $\mu\text{g/m}^3$ であり、その地点に 24 時間滞在した場合は 585 $\mu\text{g/day}$ の曝露量となり、有害大気汚染物質に関する指針値相当値 270 $\mu\text{g/m}^3$ の 2.2 倍に達する。このような場合には、原因を究明し、早急な対応を図ることが必要と考えられる。

(4) 水泳プール

水泳プールにおける TCM の曝露としては、気相経由と皮膚経由が考えられるが、気相曝露量の最大値は 20.1 $\mu\text{g/day}$ 、経皮曝露の最大値は 325 $\mu\text{g/day}$ に達する。経皮曝露量は大きな数値を示しており、これは経口曝露の TDI 645 $\mu\text{g/day}$ の約 50 % に達する。プールにおける消毒剤の適正管理が求められていると言える。

(5) 公衆浴場

銭湯における TCM の曝露としては、家庭での入浴やプール水泳と同様、気相経由と皮膚経由が考えられるが、現在のところデータがきわめて限られている。しかしながら、最大値としては、気相曝露では 169 $\mu\text{g/day}$ 、経皮曝露では 853 $\mu\text{g/day}$ という推計結果が得られている。これは、気相曝露量は指針値相当値の約 63 %、経皮曝露量は経口曝露の TDI 645 $\mu\text{g/day}$ の約 130 % の数値であり、今後調査例数を増やすことや消毒剤の使用等の適正管理が求められるものと考えられる。

以上のように、曝露量が特異的に高い場合は、そのことを認識し、必要な対策を実施することが必要である。

6.11 今後の課題

本研究では、トリハロメタンの曝露量に関する各種データを取りまとめたが、トリハロメタン等の曝露量評価において、今後収集・充実すべきデータに関して課題を整理すると次のようになる。

- (1) トリハロメタンに関する水道水の水質基準の設定方法について提案し、試算したが、各種経路について十分なデータが得られたのは TCM のみであり、BDCM、DBCM、TBM については食事や大気汚染等の情報はほとんど入手することができなかった。全国 10 カ所程度の地区における食事の陰膳調査や大気中のモニタリングが実施されるべきである。また、TCM も最近では食事に関する調査が実施されていないことから、他の物質と同時に継続的に調査を行うことが必要である。
- (2) 食事については、環境省の大規模な陰膳方式の調査により、食事中的 TCM の量に関するデータは十分であるが、時々、大きな値が出た場合にその原因が追究されておらず、曝

露リスクの低減には役立つことがなく、陰膳調査を行う際には、食事内容を詳細に記録する必要がある。

- (3) 食材の分析データについては、海外と比較して、細かい分類を行った各食材のトリハロメタンの分析データが不足しており、今回の食事による TCM の曝露量の寄与率については過小評価を行っている可能性がある。少なくとも、海外で実施され、高い濃度のトリハロメタンが検出された食材については、実態調査を行うべきである。
- (4) 銭湯については、現在、大きな曝露量を示すデータが報告されているが、少数例である。このため、全国的な実態の把握を行うべきである。
- (5) 水道水中のデータについては、全国の水道事業体において、水道法にもとづき測定が行われているため、十分なデータが得られているが、水質基準値の 10 分の 1 を検出下限として、それより小さな値の際は公表されていない場合がみられる。定期的な測定データは、今後の水質基準の見直し等を行う際には、最も基礎となるデータであり、技術的に可能な場合は、可能な限り検出下限を下げる努力が必要と考えられる。
- (6) 曝露経路の中で、経口や吸入については、毒性知見が比較的揃っているが、経皮曝露については、毒性に関する知見や検討が十分とはいえない状況にある。その一方で、曝露量を推計すると、決して無視することができない量に達した。このため、経皮曝露に関する知見を蓄積することが、人の健康影響の低減に役立つものと考えられた。
- (7) 今回、水道水に含まれる気相曝露に関する研究を行うに当たり、その対象物質として、揮発性が高い物質の中では検出頻度が高いため、トリハロメタンを選定したが、その他の消毒副生成物についても高い関心がもたれるところである。特に、ハロ酢酸はトリハロメタンと物性が全く異なり、基本的に水中から気中への揮散は考えられにくい。それにもかかわらず、飲用寄与率では現状は両者とも 20 %に設定されており、今後の重要な課題と考えるべきである。

6.12 結語

トリハロメタンについて経路別の曝露量を推計し、評価を行った上で、水道水水質基準の検討に必要な飲用および水道水の寄与率について考察した。その結果、得られた主要な知見を以下に記す。

- (1) 第 4 章においてトリハロメタンの曝露経路として重要と認識された、水道水の飲用による曝露量、浴室、台所および居間における気相曝露量、食品経由の曝露量、経皮曝露量、

大気汚染による曝露量、並びに水泳プール、公衆浴場における曝露量について、曝露媒体中の濃度および摂取量等に関する調査事例を収集整理し、とりまとめた。

- (2) 経口曝露、吸入曝露等の毒性評価について、評価事例をとりまとめた。一般的に、毒性評価は、曝露経路別に行われ、評価値は曝露媒体毎に算定されており、経路により評価値が異なっていた。また、TCM では、複数の曝露経路の毒性評価に関する研究において相乗的な影響が出ているものがあり注目された。
- (3) トリハロメタンは、複数経路により曝露されるため、曝露量を評価するため、経路毎に曝露量を独立的に評価する独立モデル、各経路の曝露量を加算する相加モデル等を設定し、曝露量評価を行った。
- (4) 水道水に由来する曝露量について曝露経路毎の割合を算定した。平均的な推計によると、トリハロメタンの各物質の水道水の直接飲用による曝露量の割合は 20 %程度であった。このことは、トリハロメタンについては、水道水の曝露量を直接飲用のみに限定して考えることは不適切であり、直接飲用の 5 倍程度の影響があることを考慮し、水道水の水質管理を行うことが必要であることを意味する。
- (5) 水道水由来を含めデータを収集した全ての経路について、曝露量を足し合わせ、その量と経路別の内訳を算定した。TCM に関しては、日常的に、プールにおける水泳を実施するかどうか、循環式浴槽施設の公衆浴場に入浴するかどうかで大きく結果が異なった。それらがいない場合は、水道水の直接飲用の曝露量の割合は約 17 %、水道水由来の曝露量は約 79 %と算定された。なお、直接飲用以外で水道水に由来するものでは、水道水を使用して調理した食事の摂取が約 18 %、入浴時の呼吸が約 13 %、台所の調理時の呼吸が約 1 %、居間における呼吸が約 9 %、入浴時の接触（経皮）が約 21 %であり、水道水に由来する気相曝露は約 23 %であった。また、水道水に由来しないものでは、食事が約 7 %、大気汚染等（気相曝露）が約 14 %であった。
- (6) TCM 以外のトリハロメタンについては、データ量が少ないが可能な範囲で水道水の寄与率を推計したところ、直接飲用の割合は、BDCM 約 29 %、DBCM 約 27 %、TBM 約 20 %となった。
- (7) 各曝露経路の曝露量を推計したところ、特異的に曝露量が大きくなる場合があった。水道水、食品等について塩素剤の適正管理等を行うことが必要であると指摘した。
- (8) トリハロメタン等消毒副生成物の曝露量評価に当たって、食事による曝露量調査の実施等、今後充実を図るべきデータ等について整理した。

参考文献

- 1) 独立行政法人産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター、暴露係数ハンドブック、<http://unit.aist.go.jp/crm/exposurefactors/>
- 2) 厚生労働省健康局水道課：平成 17 年度水道統計（水質編）
- 3) 東京都水道局：水質年報（平成 17 年度）
- 4) 東京ガス都市生活研究所風呂文化研究会：現代人の入浴事情 2000－夏の入浴実態調査一、2000 年 10 月
- 5) NHK放送文化研究所：2005 年国民生活時間調査報告書、平成 18 年 2 月
- 6) 北浦かほる：シンク周りにおける台所作業の考察 その 1 作業時間分析、日本建築学会計画系論文報告集、No. 448、1993 年 6 月
- 7) 塩津弥佳他：生活時間調査による屋内滞在時間量と活動量 室内空気汚染物質に対する曝露量評価に関する基礎的研究 その 1、日本建築学会計画系論文集、No. 511、pp. 45-52、1998
- 8) 大谷倫子、佐々木喜一、竹内正博、幸喜稔、田畑彰久、川崎睦男、相澤貴子、真柄泰基：水道水中のホウ素とその一日全摂取量への寄与に関する研究、水道協会雑誌、Vol. 67、No. 10、pp. 36-43、平成 10 年 10 月
- 9) 玉川勝美、三島靖子、関敏彦、角田行：食品経路によるトリハロメタンの一日摂取量、食衛誌、Vol. 29、No. 2、pp. 156-160、1988
- 10) 渡部津子、吉本守一、玉川勝美、高橋陽子、関俊彦、角田行、藤田昌彦：仙台市の住民を対象とした低沸点有機ハロゲン化合物の摂取量調査（第 1 報）、仙台市衛生研究所報、Vol. 20、pp. 210-221、1990
- 11) 佐藤尚美、渡部津子、口田圭吾、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫、木場正彦：仙台市の住民を対象とした揮発性有機ハロゲン化合物の摂取量調査（第 2 報）、仙台市衛生研究所報、Vol. 23、pp. 163-168、1993
- 12) 山田信之、佐藤尚美、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫：陰膳方式による揮発性有機化合物の一日摂取量調査、仙台市衛生研究所所報、Vol. 24、pp. 125-133、1994
- 13) 桑原克義、安藤剛、西宗高弘：食事からの揮発性有機ハロゲン化合物の 1 日あたり摂取量、大阪府立公衆衛生研究所報、食品衛生編、Vol. 25、pp. 1-6、1994
- 14) 環境省：化学物質環境実態調査（化学物質と環境）
- 15) 宮田忠由、朝倉倫子、木川寛、河村太郎：マーケットバスケット方式による低沸点有機塩素化合物の一日摂取量、横浜衛研年報、Vol. 28、pp. 93-96、1989

- 16) 笹尾忠由: マーケットバスケット方式による低沸点有機塩素化合物の一日摂取量の経年変化、横浜市衛研年報、Vol. 35、pp. 67-70、1996
- 17) Makoto Miyahara, Masatake Toyoda, kayoko Ushijima, Norihide Nose, and Yukio Saito: Volatile Halogenated Hydrocarbons in Foods, J. Agric. Food Chem., Vol. 43, pp. 320-326, 1995
- 18) 今枝一男、山本大路、渡辺卓穂、吉村吉博、内山一美、加藤嘉代子、大沢敬子: 豆腐製造過程におけるトリハロメタンの生成、衛生化学、Vol. 40、No. 6、pp. 527-533、1994
- 19) 久保田浩樹: 食品添加物の食品中の共存物質との相互作用により生ずる分解生成物の解明、厚生労働科学研究費補助金 食品の安全性高度化推進研究事業、国際的動向を踏まえた食品添加物の規格の向上に関する調査研究、平成 17 (2005) 年 6 月
- 20) 高橋淳子、渡辺美紀、福原克治、内山貞夫: 食品中の揮発性有機化合物の分析およびその消長について、日本公衆衛生雑誌、Vol. 41、No. 10 特別付録、pp. 1240、1994
- 21) 高橋淳子、渡辺美紀、福原克治、内山貞夫: 原水を用いる食品中の揮発性有機化合物(VOC) およびその消長、秦野研究所年報、Vol. 18、pp. 53-57、1995
- 22) 食品安全委員会: 添加物評価書 次亜塩素酸水、2007 年 1 月
- 23) 食品安全委員会添加物専門調査会 (第 25 回会合)、議事録、平成 17 年 9 月 30 日
- 24) 食品安全委員会添加物専門調査会 (第 38 回会合)、資料 1-2 資料 1-3、平成 18 年 11 月 28 日
- 25) 厚生労働省: 国民栄養の現状 (平成 12 年国民栄養調査結果)、平成 14 年 3 月
- 26) 総務省統計局: 家計調査、(品目分類) 第 4 表 1 世帯当たり年間の品目別支出金額、購入数量及び平均価格 (全世帯・勤労者世帯)
- 27) 総務省自治行政局市町村課: 住民基本台帳に基づく人口・人口動態及び世帯数 (平成 18 年 3 月 31 日現在)
- 28) (財) 日本炭酸飲料検査協会: 炭酸検清涼飲料関係統計情報 (2006 年度清涼飲料生産量と 1 人当りの消費量)、<http://www.tansan.jp/inryou2006-11.html>
- 29) (社) 日本乳業協会: 牛乳等生産量、平成 19 年 8 月 31 日、
<http://www.jdia.or.jp/association/index.html>
- 30) (社) 日本アイスクリーム協会: 統計情報編 アイスクリーム類及び氷菓の販売物量・金額、<http://www.icecream.or.jp/data/statistics01.html>
- 31) (社) 全国はっ酵乳乳酸菌飲料協会: はっ酵乳・乳酸菌飲料の生産量及び都市別 1 世帯当たり支出額、<http://www.nyusankin.or.jp/production/production1.html>

- 32)Elizabeth Baumann Ofstad, Hilde Drantgsholt and Gerge E. Carlberg: Analysis of Volatile Halogenated Organic Compounds in Fish, *The Science of the Total Environment*, Vol.20, pp.205-215, 1981
- 33)Lance A. Wallace, Edo Pellizzari, Ty Hartwell, Martin Rosenzweig, Mitchell Erickson, Dharles Sparacino, and Harvey Zelon: Personal Exposure to Volatile Organic Compounds, 1. Direct measurements in Breathing-Zone Air, Drinking Water, Food, and Exhaled Breath, *Environmental Research*, Vol.35, pp.293-319, 1984
- 34)David L. Heikes and Marvin L. Hopper: Purge and Trap Method for Determination of Fumigants in Whole Grains, Milled Grain Products, and Intermediate Grain-Based Foods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol.69, No.6, pp.990-998, 1986
- 35)David L. Heikes: Purge and Trap Method for Determination of Volatile Halocarbons and Carbon Disulfide in Table-Ready Foods, *J. Assoc. Anal. Chem.*, Vol.70, No.2, pp.215-226, 1987
- 36)Lee J. Miller and Allen D. Uhler: Volatile Halocarbons in Butter, Elevated Tetrachloroethylene Levels in Samples Obtained in Close Proximity to Dry-Cleaning Establishments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.41, pp.469-474, 1988
- 37)James L. Daft: Rapid Determination of Fumigant and Industrial Chemicals Residues in Food, *J. Assoc. Anal. Chem.* Vol.71, No.4, pp.748-759, 1988
- 38)James L. Daft: Determination of Fumigants and Related Chemicals in Fatty and Nonfatty Foods, *J. Agric. Food Chem.* , Vol.37, pp.560-564, 1989
- 39)Timothy. P. McNeal, Henry C. Hollifield, and Gregory W. Diachenko: Survey of Trihalomethanes and Other Volatile Chemical Contaminants in Processed Foods by Purge-and-Trap Capillary Gas Chromatography with Mass Selective Detection, *Journal of AOAC International*, Vol.7, No.2, pp.391-397, 1995
- 40)B.Denis Page and Gladys M. Lacroix: On-line Steam Distillation/Purge and Trap Analysis of Halogenated, Nonpolar, Volatile Contaminants in Foods, *Journal of AOAC International*, Vol.78, No.6, pp.1416-1427, 1993
- 41)USEPA: Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I :Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final, July 2004
- 42)Xu Xu: Dermal and Inhalation Exposure to Disinfection By-products in Drinking Water, New Brunswick, New Jersey, October 2002

- 43)環境省：平成 17 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について、http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h17/index/html
- 44)厚生労働省健康局長：（各都道府県知事・政令市市長・特別区区長宛）遊泳用プールの衛生基準について、健発第 0528003 号、平成 19 年 5 月 28 日
- 45)野崎貞彦他：全国のプール水質に関する実態調査、平成 11（1999）年度厚生科学研究費補助金（健康安全確保総合研究分野生活安全総合研究事業）
- 46)有賀高成、川本厚子、岡本寛、押田裕子、安田和男：遊泳用屋内プールの水及び空気中のトリハロメタン濃度、東京都健康安全研究センター年報、Vol. 54、pp. 283-289、2003
- 47)SSF 笹川スポーツ財団：スポーツライフ・データ 2002、2002 年
- 48)SSF 笹川スポーツ財団：スポーツライフ・データ 2006、2006 年
- 49)厚生労働省健康局長：（各都道府県・政令市長・特別区長宛）公衆衛生法第 3 条第 2 項並びに旅館業法第 4 条第 2 項及び同法施行令第 1 条に基づく条例等にレジオネラ症発生防止対策を追加する際の指針について、健発第 1029004 号、平成 14 年 10 月 29 日
- 50)高橋敦子ら：各種浴場施設内における消毒副生成物の曝露評価、ビルと環境、No. 117、pp. 27-32、平成 19 年 6 月
- 51)独立行政法人産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター 石川百合子、川崎一、林岳彦：詳細リスク評価書、クロロホルム、NEDO-1 プロ成果報告書版、昭和 19 年 5 月 7 日
- 52)厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会：水質基準の見直しにおける検討概要、平成 15 年
- 53)環境省：化学物質の環境リスク評価第 2 巻、平成 15 年 3 月
- 54)中央環境審議会：今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第八次答申）、平成 18 年 11 月 8 日
- 55)中央環境審議会大気環境部会健康リスク総合専門委員会（第 6 回）、資料 4 別添 2 クロロホルムに係る健康リスク評価について（案）、平成 18 年 10 月 27 日
- 56)国立医薬品食品衛生研究所：国際化学物質安全カード、クロロホルム、<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0027c.html>
- 57)国立医薬品食品衛生研究所：国際化学物質安全カード、ブロモホルム、<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0108c.html>
- 58)国立医薬品食品衛生研究所：IPCS 環境保健クライテリア（EHC）日本語抄訳 163 クロロホルム、<http://www.nihs.go.jp/hse/ehc/sum1/ehc163.html>

- 59) <http://www.epa.gov/iris/>
- 60) 環境省環境保健部環境安全課・環境リスク評価室：複数媒体汚染化学物質調査研究の結果について、平成 15 年 6 月 13 日
- 61) Kasuke Nagano, Hirokazu kano, Heihachiro Arito, Seigo Yamamoto, Taijiro Matsushima: Enhancement of Renal Carcinogenicity by Combined Inhalation and Oral Exposures to Chloroform in Male Rats, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, Vol. 69, pp. 1827-1842, 2006
- 62) 環境省：化学物質の環境リスク評価第 3 巻、平成 16 年 9 月
- 63) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価指針 Ver. 2、2007 年 1 月
- 64) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価書作成マニュアル Ver. 2、2007 年 1 月
- 65) 中央環境審議会、生活環境審議会、食品衛生調査会：ダイオキシンの耐容一日摂取量 (TDI) について、平成 11 年 6 月
- 66) 森澤眞輔：健康のリスクを評価する、(社)日本技術士会近畿支部上下水道部会講演、平成 18 年 10 月 5 日
- 67) USEPA: Exposure and internal doses of trihalomethanes in humans, multi-route contributions from drinking water, 2006
- 68) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0、No. 16 クロロホルム、2005 年 5 月
- 69) WHO: Trihalomethanes in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/05.08/64
- 70) 総務省統計局：平成 15 年住宅・土地統計調査、第 15 表

第7章 結論

水道水は、飲用だけではなく生活や産業の様々な用途に供される。このため、水道水に含まれる物質の人への影響は、飲用以外の種々の経路によるものも考慮されなければならない。多様な利用が行われている水道水の安全性と信頼性を確保するため、水道水に含まれる物質が揮散等によって気相に移行し、人の健康や感覚に影響を与える現象を取り上げ、その曝露に関する研究を実施した。水道水には衛生上の措置として塩素が注入され微生物面での安全性が保たれているが、反面、カルキ臭が発生し、また、トリハロメタン等が生成する。このため、カルキ臭等の臭気およびトリハロメタンに着目し、それらを課題として水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究を実施した。

第1章では、研究の背景、目的、概要、研究フロー等を示した。

第2章では、水道水の臭気問題の現状等を整理し、水道水に対する信頼を回復するために解決すべき課題を抽出した。その結果、高度浄水処理が導入された地域においても、水道水に対する信頼は回復しておらず、水道水を直接飲用する人は1～2割程度に止まっており、ボトルウォーター等に依存している人が多いことがわかった。また、高度浄水処理で対応できるカビ臭以外に、カルキ臭に対して不満をもっている人が多かった。水道水の臭気問題を解決するために今後取り組むべき課題としては、高度浄水の導入等の対策を講ずるとともに、供給されている水道水が需要者にとって満足し得るものであることを示すことが必要であり、水道水の臭気について客観的で説得力のある測定方法を開発することが求められていると考えられた。

第3章では、水道水の臭気強度（TON）の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して偶然の正解に関する確率論的考察、嗅覚の個人差に関する考察を行い、新しい臭気強度（TON）の測定方法を提案し、人工付臭水を用いた実験、実際の水道水の測定等によりその検証を行った。

その結果、三点比較法により臭気強度（TON）を測定する場合、偶然の正解により測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布（パスカル分布）を示すことが判明した。偶然の正解による測定値のずれの大きさは無視できるものではなく、各パネルの平均に標準偏差を加えた数値を0.5未満（ある時点で測定を行う希釈倍数と次に測定を行う希

積倍数の差を 1 とした場合) とするためには、各希釈倍数の測定において 1 回の的中を正解とみなす方法では無理であり、2 回以上の的中を正解とみなしパネルの人数を 2 人以上とすることが必要であることがわかった。嗅覚の正常者と異常者を判別するために開発された嗅覚の基準臭に関する研究結果を精査したところ、基準臭を用いた検査により、正常者と異常者は明確に判別できることを認識することができた。水道水の臭気強度 (TON) の測定において測定値の安定性を図るためには、嗅覚の異常者を除いた上で、一定のパネルにより測定することが現実的と考えられた。これらの検討の結果、2 回以上の的中を正解とみなす三点比較法を適用した新しい臭気強度 (TON) の測定方法を提案した。

新しい測定方法を検証するため、人工的にトリクロラミン、ジェオスミンで付臭した検体について、試料の希釈を 3 倍系列にして、1 週間の間隔において同一パネルで三点比較法を用いた場合と用いない場合 (直接法) で差をみたところ、直接法に比べ、三点比較法では、臭気強度 (TON) の変化も小さく、測定値に変動があった人数も少なく、三点比較法の優位性を示した。また、人工的にトリクロラミンで付臭した検体について、試料の希釈を上水試験方法と同様に 1 倍、2 倍、3 倍と細かい希釈系列で、2 週間の間隔において同一パネルで三点比較法を適用した方法と現行の上水試験方法による方法で測定したところ、三点比較法による方法が再現性等において優れていることが明らかとなった。

実際の水道水を 10 地点で採取して、残留塩素を除去した場合と除去しない場合の両方について臭気強度 (TON) を測定したところ、残留塩素を除去した場合の臭気強度 (TON) で水道水の水質管理目標である 3 を超過したのは 1 箇所のみであった。残留塩素を除去しなかった場合の臭気強度 (TON) の最大値は 88 にも達しており、実際に供給されている残留塩素を含む水道水については臭気強度 (TON) が大きな値を示した。

以上、多くの水道事業体で用いられている現行の上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定方法を最大限生かして、その中で、偶然の正解の影響を排除する方法により三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法を提案し、その検証を行った結果、客観性、実用性、再現性に優れた水道水の臭気強度 (TON) の測定方法が開発されたものと考えられた。

第 4 章では、水道水に含まれる物質 (健康影響に係る項目) の気相曝露を研究する際のトリハロメタンの重要性の確認と検討すべき課題を整理した。

まず、全国の水道水の水質基準値の 10 % および 50 % を超える割合を調べたところ、トリハロメタンが他と比較して高く、揮発性の有機物質の中でも突出しており、研究の優先度が高いことがわかった。次に、我が国の水道水のトリハロメタンに関する水質基準設定

の際の曝露量の取扱をみたところ、気相曝露等への考慮は明示されておらず、消毒副生成物であるという理由により、一律、耐容一日摂取量（TDI）に対する寄与率は 20 %として設定されていた。

このため、我が国の一般人において考慮すべきトリハロメタンの曝露経路について、①浄水工程等での生成、②食品汚染・食品加工工程での生成、③大気汚染、④プール・浴場の消毒による生成を出発点に、①水道水、②食品、③空気を通して、ヒトが①飲用、②入浴、③調理・摂食、④呼吸という行動をとることにより、①経口、②吸入、③経皮により曝露するものとして整理し、トリハロメタンの曝露に関する国内外における調査研究例を曝露経路別にレビューしたところ、水道水中の濃度、食品中濃度に関する知見は比較的あるが、入浴時の水道水に由来する気相を介した吸入曝露に関する我が国の知見が不足していることがわかった。したがって、我が国におけるトリハロメタンのヒトへの曝露量を評価するには、入浴時の気相曝露に関する実態を把握することが必要と考えられた。

第 5 章では、我が国の一般住居におけるトリハロメタンの気相曝露の実態調査を行い、気相曝露量の推計を行った。平成 17 年 11 月から平成 18 年 12 月の間に、浴室、居間、台所および屋外の空気並びに給水栓水のトリハロメタンについて、近畿地方の延べ 30 軒（25 家庭）の測定を行った。

給水栓水中の TTHM の濃度は、中央値で 8.95 $\mu\text{g/L}$ であった。空気中の TTHM の濃度（中央値）は、浴室において 56.5 $\mu\text{g/m}^3$ 、台所において 1.62 $\mu\text{g/m}^3$ であり、居間において 0.94 $\mu\text{g/m}^3$ であった。トリハロメタンの各物質・項目の浴室濃度は、台所や居間と比べると、最大値で 20～92 倍、平均値で 24～53 倍、中央値で 35～60 倍と桁違いに大きな値を示した。

換気を行った場合と行っていない場合で、浴室の空気中濃度について、給水栓水中の濃度で除して標準化して比較したところ、換気を行っていない場合は、換気を行った場合と比べ、空気中濃度の中央値が 1.7～3.3 倍高く、BDCM 以外は有意な差異があった。シャワーを使用した場合と使用しなかった場合、家屋構造が鉄筋か木造かでは有意な差異はなかった。

本研究の実測調査の対象は近畿地方に限られるため、全国的に豊富なデータがある給水栓水中のトリハロメタン濃度により浴室の空気中濃度の全国的な推計を行うことを念頭に、今回の実態調査でデータを得た給水栓水中の濃度と浴室の空気中濃度の回帰分析を行い、各物質別に回帰式を得た。

今回の実態調査のデータをもとに、トリハロメタンの気相曝露量の推定を行ったところ、

中央値で、TTHM 28.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、TCM 12.7 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、屋内環境におけるトリハロメタンの曝露量は浴室が最も多かった。居間の空気中濃度は低かったが在室時間が長いので曝露量は浴室に近いものとなった。

第6章では、第4章において整理したトリハロメタンの曝露経路毎に曝露量を推計するとともに、経口曝露、吸入曝露等の毒性評価例についてとりまとめ、直接飲用および水道水の寄与率に関して総合評価を行った。各曝露経路のトリハロメタンの曝露量は、曝露媒体中の濃度に摂取量、曝露時間等を乗ずることにより求めた。総合評価に当たっては、複数経路による曝露を統合的に評価するためのモデルを設定し、経口曝露、吸入曝露および経皮曝露について、それぞれ独立的に（独立モデルにより）評価するとともに、足し合わせて（相加モデルにより）評価した。

その結果、平均的な推計によると、トリハロメタンの各物質について、水道水に由来する曝露量のうち水道水の直接飲用による曝露量の割合は21～31%であり、気相曝露量等を加えた水道水に由来する曝露量の合計は直接飲用による曝露量の3.2～4.7倍に達した。

水道水由来を含めデータを収集し曝露量を推計した全ての経路について、曝露量を足し合わせ、その量と経路別の内訳を算定したところ、TCM に関しては、日常的にプールにおける水泳を実施するかどうか、循環式浴槽施設の公衆浴場に入浴するかどうかで大きく結果が異なった。日常的にはプールで水泳を行わず家庭で入浴する場合は、水道水の直接飲用の曝露量の割合は17%、水道水由来の曝露量は79%と算定された。なお、直接飲用以外で水道水に由来するものでは、水道水を使用して調理した食事の摂取が18%、入浴時の呼吸が13%、台所の調理時の呼吸が1%、居間における呼吸が9%、入浴時の接触（経皮曝露）が21%であり、水道水に由来する気相曝露は約23%であった。また、水道水に由来しないものでは、食事が約7%、大気汚染等（気相曝露）が約14%であった。

TCM 以外のトリハロメタンは推計を行うためのデータは少ないが、水道水の直接飲用の曝露量の割合は、BDCM 約29%、DBCМ 約27%、TBM 約20%と推計された。

各曝露経路の曝露量を推計したところ、特異的に曝露量が大きくなる場合があり、水道水、食品等について塩素剤使用の適正管理等が必要であると指摘した。また、トリハロメタン等消毒副生成物の曝露量評価に当たって今後充実に図るべきデータについて整理した。

謝 辞

伊藤禎彦教授におかれては、博士後期課程編入学前の研究計画の作成の段階から研究の実施、論文の作成、完成に至るまで、四年近くにわたって懇切丁寧なご指導を賜りました。常に研究の水準がより高くなるように、目指すべきところを示していただきました。時には挫けそうになりましたが、叱咤激励していただき、本論文を完成させることができました。ここに深く感謝申し上げます。

内山巖雄教授におかれては、気相曝露量の測定や曝露量評価の方法など研究の核心部分に対して、親切なご指導を賜りました。本当にありがとうございました。

森澤眞輔教授におかれては、リスク評価の手法など研究全般に対して、丁寧なご指導を賜りました。本当にありがとうございました。

越後信哉准教授におかれては、取扱が難しいトリクロロミンの実験手法などに対して、きめ細かいご指導を賜りました。誠にありがとうございました。

大河内由美子助教におかれては、論文の執筆の方法などに対して、長い時間を割いていただき、ご指導を賜りました。誠にありがとうございました。

今回の研究の実施にあたっては、伊藤禎彦教授により研究室内に気相曝露研究チームを結成していただきました。メンバーの権大維氏、武藤輝生氏には、チーム発足時よりたいへんお世話になりました。権氏のご自宅で気相曝露のサンプリング装置を試行錯誤で組み立て、議論したことを懐かしく思い出します。この場をお借りして深く感謝申し上げます。また、水道水臭気に関する実験では、宮本太一氏に本当にお世話になりました。伊藤禎彦教授秘書の河合香織氏には、東京に在住する小生との連絡などでたいへんお世話になり、ありがとうございました。

臭気強度の測定のパネルになっていただいた伊藤研究室の皆様、プライバシーの面で研究に協力することは躊躇するのが当然の浴室での試料採取に協力いただいた皆様、水道事業体における臭気強度の測定の状況について詳しく教えていただいた大阪市水道局の皆様に、心より感謝申し上げます。

小生が博士後期課程に編入学することになったのは、京都国際会館で開催された日本水道協会の研究発表会において宗宮功名誉教授から博士論文の勉強をすることを勧められたのがきっかけでした。また、財団法人水道技術研究センターの藤原正弘氏には、研究を始

めるにあたって貴重なご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

本研究は水道水に関するものですが、それは、学部学生時代の知識の習得と厚生省・厚生労働省における水道行政の経験があったことが基礎となっていると考えております。学生時代に水理学や水道計画、施設設計をお教えいただいた住友恒名誉教授、厚生省水道整備課、厚生労働省水道課に勤務した際に水道行政のノウハウをお教えいただいた小林康彦氏、坂本弘道氏、仁井正夫氏、谷津龍太郎氏、安藤茂氏、山村尊房氏に感謝申し上げます。

また、小生が厚生労働省水道水質管理官在職時に、社会人課程への編入学を快諾し、励ましていただいた元健康局長の田中慶司氏に感謝申し上げます。

本研究では水道水の臭気を課題の一つとしましたが、その知識の多くは、学部学生時と修士課程在籍時に西田耕之助先生からお教えいただいたものです。この場をお借りして感謝申し上げます。

本研究を開始するにあたって国立医薬品食品衛生研究所の神野透人室長からは、気相中のトリハロメタンの測定方法に関して貴重な知見をお教えいただきました。国立医薬品食品衛生研究所の西村哲治室長、国立保健医療科学院の浅見真理室長、山口大学の樋口隆哉准教授には、入手することが難しい文献の収集にご協力いただきました。高橋敦子氏には、公衆浴場等での気相曝露の測定に関する貴重な研究文献をご提供いただきました。環境省の岩田元一氏、志々目友博氏には、博士論文の執筆の進め方に対して有益なご助言をいただきました。ここに感謝申し上げます。

また、本論文の作成については、京都大学、環境省、厚生労働省、独立行政法人環境再生保全機構の関係者に負うところが大きく、暖かくご支援をいただきました関係各位に感謝いたします。

最後に、小生が研究に集中できるようにと、春休み、夏休みに長期間子供たちの面倒をみてくれた父輝正、母良子、仕事と研究の両立を支えてくれた妻千春、論文の執筆作業に疲れた際にタイミングよく様子を見に来て元気を回復させてくれた正太郎、良彦、孝洋の腕白三兄弟に感謝します。

平成 20 年 1 月

柳橋泰生